



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
CHEMNITZ

---

Fakultät für Naturwissenschaften  
Institut für Physik



---

Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme  
Abteilung Back-End of Line

BACHELORARBEIT

**Molekulardynamische Simulation der  
Oxidation dünner Siliziumnanodrähte:  
Einfluss von Draht- und Prozessparametern  
auf die Struktur**

Georg Heinze

Chemnitz, den 29. März 2018

Betreuer: Prof. Dr. Sibylle Gemming  
Technische Universität Chemnitz, Institut für Physik  
Dr. Jörg Schuster  
Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme  
Florian Fuchs  
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf

**Heinze, Georg**

*Molekulardynamische Simulation der Oxidation dünner Siliziumnanodrähte: Einfluss von Draht- und Prozessparametern auf die Struktur*

Bachelorarbeit

Technische Universität Chemnitz, März 2018

Stichworte: Siliziumnanodraht (SiNW), Oxidation, Verzerrung, Molekulardynamik (MD), Reaktives Kraftfeld (ReaxFF), Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)

## Kurzfassung

Siliziumnanodrähte (SiNWs) bieten aufgrund ihrer exzellenten elektrostatischen Kontrollierbarkeit eine gute Grundlage für die Entwicklung neuartiger Bauelemente, wie rekonfigurierbarer Feldeffekttransistoren (RFETs). Da SiNWs durch die Oxidation gezielt verzerrt werden können und diese Verzerrung die Bandstruktur des Siliziums verändert, bietet der Oxidationsprozess eine Möglichkeit, die Leitungseigenschaften der RFETs zu modulieren und eine symmetrische Transfercharakteristik zu erhalten. Die Untersuchung von SiNWs mit Durchmessern im einstelligen Nanometerbereich bedarf eines atomistischen Ansatzes.

In der vorliegenden Arbeit wird mit einem reaktiven Kraftfeld die initiale Phase der Oxidation dünner SiNWs molekulardynamisch simuliert. Gegenstand der Untersuchungen sind die Temperaturabhängigkeit der Oxidation von  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs mit Anfangsradien von  $10.2 \text{ \AA}$  sowie das Oxidationsverhalten von  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs mit Anfangsradien von  $5.1 \text{ \AA}$ . Dabei wird neben dem Sauerstoffanteil im Simulationssystem und der radial aufgelösten Dichte auch das radial aufgelöste Verhältnis zwischen Sauerstoff- und Siliziumatomen während der gesamten Simulationsdauer untersucht und ein Zusammenhang zur Dichte festgestellt. Darüber hinaus wird bei  $300 \text{ K}$  erstmals eine Analyse der Verzerrungsentwicklung während der initialen Oxidationsphase durchgeführt, bei der sich sowohl für  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs als auch für  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs eine tensile Verzerrung im unoxidierten Drahtkern einstellt. Wie eine Analyse der partiellen radialen Verteilungsfunktion zeigt, kommt es zu dieser Verzerrung, weil während der Oxidation die Grundstruktur des Siliziums im Oxid erhalten bleibt, durch die Einlagerung des Sauerstoffs allerdings der Bindungsabstand erhöht wird. Dieser erhöhte Bindungsabstand wird durch Bindungen zu Siliziumatomen im Oxid auch Siliziumatomen im unoxidierten Kern aufgezwungen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>iv</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>vi</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Molekulardynamik . . . . .	3
2.2. Siliziumnanodrähte . . . . .	4
2.3. Verzerrung und Verspannung . . . . .	5
<b>3. Modellsystem</b>	<b>7</b>
3.1. Ausgangsstruktur . . . . .	7
3.2. Vorrelaxation . . . . .	7
3.3. Ablauf der Oxidation . . . . .	9
<b>4. Untersuchungsmethoden</b>	<b>11</b>
4.1. Sauerstofffluenz, Oxidationsgrad und Oxidationsrate . . . . .	11
4.2. Massendichte und Siliziumanteil . . . . .	11
4.3. Radiale Verteilungsfunktion . . . . .	13
4.4. Verzerrung . . . . .	14
4.4.1. $\langle 110 \rangle$ -Draht . . . . .	15
4.4.2. $\langle 100 \rangle$ -Draht . . . . .	16
<b>5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>17</b>
5.1. Festlegung des Einsetzintervalls . . . . .	17
5.2. Temperaturvariation . . . . .	19
5.2.1. Oxidationsgrad . . . . .	20
5.2.2. Siliziumanteil . . . . .	21
5.2.3. Massendichte . . . . .	23
5.2.4. Radiale Verteilungsfunktion . . . . .	25
5.3. Radius- und Orientierungsvariation . . . . .	28
5.4. Verzerrung . . . . .	31



<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>35</b>
6.1. Zusammenfassung . . . . .	35
6.2. Ausblick . . . . .	36
<b>A. Festlegung des Einsetzintervalls</b>	<b>39</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>43</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung eines RFET . . . . .	1
1.2. Transfercharakteristik eines unverzerrten RFET . . . . .	2
2.1. Konventionelle Einheitszelle des Diamantgitters mit unterschiedlichen Miller- schen Ebenen sowie Querschnittsflächen unterschiedlich orientierter SiNWs . .	4
2.2. TEM von MOSFETs mit verspannter Deckschicht . . . . .	5
2.3. Schematische Darstellung eines mittels Si-Ge-Schicht verspannten FET . . . .	5
2.4. FEM-Simulation der axialen Verspannung eines oxidierten <110>-SiNW . . .	6
3.1. Visualisierung eines <110>- und eines <100>-SiNW vor der Simulation . . . .	8
4.1. Visualisierung von Voronoidichten und einer Gaußgewichteten Mittelung . . .	12
4.2. Gemittelte radiale Verteilungsfunktion unoxidierter <110>-SiNWs bei 300 K .	14
4.3. Visualisierung des <110>- und <100>-SiNW vor der Simulation . . . . .	15
5.1. Darstellung des Oxidationsgrads bei 300 K für verschiedene Einsetzintervalle .	17
5.2. Darstellung des Oxidationsgrads bei 1200 K für verschiedene Einsetzintervalle	18
5.3. Darstellung des Oxidationsgrads bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	20
5.4. Radiusaufgelöste Visualisierung des Siliziumanteils im Verlauf der Oxidation für unterschiedliche Temperaturen . . . . .	22
5.5. Radiusaufgelöste Visualisierung der Massendichte im Verlauf der Oxidation für unterschiedliche Temperaturen . . . . .	24
5.6. Visualisierung der zeitabhängigen Entwicklung der radialen Verteilungsfunktion bei 300 K und 600 K . . . . .	26
5.7. Visualisierung der zeitabhängigen Entwicklung der radialen Verteilungsfunktion bei 900 K und 1200 K . . . . .	27
5.8. Visualisierung des Oxidationsgrads für verschiedene Drahtdurchmesser und - orientierungen bei 300 K . . . . .	29
5.9. Radiusaufgelöste Visualisierung des Siliziumanteils während der Oxidation $r_0 =$ 5.1 Å dicker <110>- und <110>-SiNWs . . . . .	30
5.10. $\epsilon_{xx}$ und $\epsilon_{yy}$ des <110>-SiNW bei 300 K . . . . .	31
5.11. Vergleich der Mittelwerte aus $\epsilon_{xx}$ und $\epsilon_{yy}$ für <110>- und <100>-SiNWs . . .	32
5.12. Vergleich von $\epsilon_{zz}$ für <110>- und <100>-SiNWs . . . . .	32
5.13. Visualisierung der RDF um Siliziumatome im Siliziumkern und im Oxid . . . .	33

## Tabellenverzeichnis

5.1. Massendichtewerte und RDF-Peakpositionen für ausgewählte Formen von SiO <sub>2</sub>	25
---	----

## Abkürzungsverzeichnis

FEM	Finite Element Method	Methode der finiten Elemente
FET	Field-Effect Transistor	Feldeffekttransistor
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator	Großskalen atomistisch/molekularer massiv paralleler Simulator
MD	Molecular Dynamics	Molekulardynamik
MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor	Metall-Oxid-Halbleiter- Feldeffekttransistor
NVE	Bezeichnung für das Mikrokanonische Ensemble	
NVT	Bezeichnung für das Kanonische Ensemble	
NpT	Bezeichnung für das Isotherm-Isobare Ensemble	
QEq	Charge Equilibration	Ladungsausgleich
RDF	Radial Distribution Function	Radiale Verteilungsfunktion
ReaxFF	Reactive Force Field	Reaktives Kraftfeld
RFET	Reconfigurable Field-Effect Transistor	Rekonfigurierbarer Feldeffekttransistor
SiNW	Silicon Nanowire	Siliziumnanodraht
SOI	Silicon on Insulator	Silizium auf Isolator
TEM	Transmission Electron Microscopy	Transmissionselektronenmikroskopie

# Symbolverzeichnis

$a$	Gitterkonstante des Diamantgitters
$\langle hkl \rangle$	Orientierung $hkl$
$(hkl)$	Netzebene $hkl$
$t$	Zeit
$\Delta t_{\text{ins}}$	Einsetzintervall
$V$	Volumen
$N$	Teilchenanzahl
$E$	Energie
$T$	Temperatur
$p$	Druck
$l_{\text{em}}$	Systemlänge nach der Energieminimierung
$l_0$	Systemlänge zu Beginn der Oxidation
$r_0$	Radius des Drahts zu Beginn der Oxidation
$N_{\text{O}}^{\text{ein}}/N_{\text{Si}}$	Sauerstofffluenz
$N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}}$	Oxidationsgrad
$dN_{\text{O}}^{\text{ads}}/dN_{\text{O}}^{\text{ein}}$	Oxidationsrate
$R$	Radiale Position
$\rho$	Dichte
$\delta_{\text{Si}}$	Siliziumanteil
$M$	Atommasse
$g$	Radiale Verteilungsfunktion
$\tilde{g}$	Zweidimensionales Analogon zur radialen Verteilungsfunktion
$\vec{x}$	Konfiguration
$\vec{x}_0$	Referenzkonfiguration

## SYMBOLVERZEICHNIS

$\vec{u}$	Verschiebung
$\epsilon$	Verzerrung
$\epsilon_{ij}$	Eintrag $ij$ des Verzerrungstensors

# 1. Einleitung

Die Grundlage jedes Computerchips und damit eines der wichtigsten Bauelemente unserer heutigen Welt ist der Feldeffekttransistor (FET). Dieses Bauelement besteht aus einer Source-Elektrode, die über einen Kanal mit einer Drain-Elektrode verbunden ist. Mittels einer Gate-Elektrode, die durch ein Dielektrikum vom Kanal getrennt ist, kann das elektrische Potential im Kanal und damit auch der Stromfluss durch diesen kontrolliert werden. Der technische Fortschritt der vergangenen Jahrzehnte stützte sich nicht unwesentlich auf die Reduktion der Abmessungen von FETs, die es ermöglichte, Computerchips mit immer mehr Transistoren zu konzipieren. Diese Entwicklung hat zu Transistorgrößen im zweistelligen Nanometerbereich geführt [1], wodurch eine Vielzahl neuer Herausforderungen entstanden ist. So erschweren Kurzkanaleffekte wie das Drain-Induced-Barrier-Lowering [2] die elektrostatische Kontrolle im Kanal. Diese kann bei kleinen Transistoren, aufgrund von signifikanten Tunnelströmen, nicht durch eine Reduktion der Dicke des Dielektrikums verbessert werden. Statt dessen finden high-k Dielektrika oder für die Kontrolle optimierte FETs, wie der Fin-FET, Verwendung. Beim Fin-FET wird die elektrostatische Kontrolle gesteigert, indem der Kanal statt aus einer Richtung, wie bei herkömmlichen FETs, aus drei Richtungen von Gatematerial umschlossen wird [3].

Die logische Fortsetzung dieser Idee, das vollständige Umschließen des Kanals mit Gatematerial, ist bei Siliziumnanodrähten (SiNWs) möglich. Diese quasi-eindimensionalen Strukturen werden auch zur Verbindung von Heterostrukturen und als Grundbausteine für Detektoren chemischer und biochemischer Spezies genutzt [4]. Aufgrund ihrer optimalen elektrostatischen Kontrollierbarkeit sind SiNWs zur Fertigung rekonfigurierbarer FETs (RFETs) geeignet. Diese unterscheiden sich von herkömmlichen Transistoren durch ein zusätzliches Gate, das Programm Gate, welches genutzt werden kann, um zwischen n- und p-leitendem Verhalten umzuschalten (vgl. Abb. 1.1). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, komplexe Schaltungen mit weniger Transistoren zu realisieren und so die Rechenleistung von Chips zu steigern, ohne die Größe der Bauelemente reduzieren zu müssen. Eine Schwierigkeit bei der Realisierung von RFETs ist aktuell noch die Asymmetrie ihrer Transfercharakteristiken. Die in Abb. 1.2 dargestellte Transfercharakteristik eines RFET mit  $\langle 112 \rangle$ -orientiertem Kanal [5] zeigt einen An-Strom im p-leitenden Zustand, der den An-Strom im n-leitenden Zustand um mehr als eine Größenordnung übersteigt. Dies hat zur Folge, dass die Signalstärke des Transistors zwischen beiden Leitungszuständen eine Differenz aufweist, was insbesondere dann, wenn mehrere RFETs in einer Schaltung verwendet werden

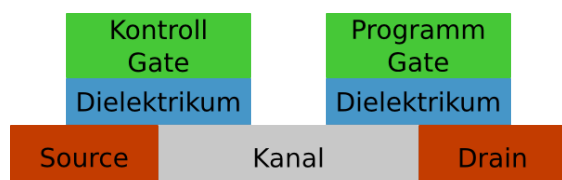


Abbildung 1.1.:  
Schematische Darstellung eines RFET mit Kontrollgate über dem Source Kontakt und Programm Gate über dem Drain Kontakt.

## 1. EINLEITUNG

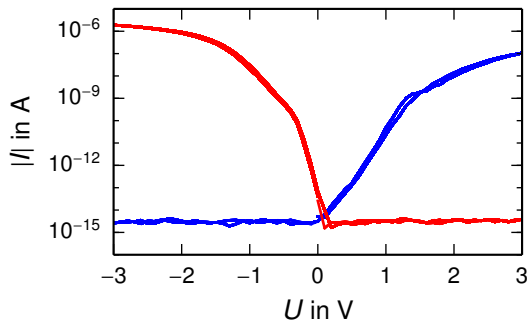


Abbildung 1.2.:

Transfercharakteristik eines RFET mit einem unverzerrten  $\langle 112 \rangle$ -SiNW als Kanal. Experimentelle Daten für n- und p-leitendes Verhalten [5], zur Verfügung gestellt von Dr.-Ing. André Heinzig (Professur Nanoelektronische Materialien, TU Dresden).

dazu führen kann, dass Signale zu schwach werden. Bei FETs ohne Umschaltoption werden ähnliche Probleme durch unterschiedliche Dimensionierung oder unterschiedliche Verzerrung der designierten n- und p-FETs realisiert. Eine unterschiedliche Dimensionierung für die beiden verschiedenen Leitungsarten ist beim RFET offensichtlich nicht möglich. Heinzig et al. [6] gelang es allerdings, RFETs mit symmetrischer Transfercharakteristik herzustellen, indem der als Kanal genutzte  $\langle 110 \rangle$ -SiNW gezielt bei der Oxidation kompressiv verspannt wurde. Als wichtige Einflussgröße identifizierten Sie dabei die Temperatur.

Um ein besseres Verständnis des Einflusses der Oxidation auf die Struktur zu erhalten, simulierten Baldauf et al. [7] die Oxidation von  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs mit der Methode finiter Elemente (FEM) und fanden dabei, wie im Experiment zuvor, eine kompressive Verspannung. Allerdings sind die dabei zugrunde liegenden Modelle für dünne SiNWs nicht mehr gültig, weshalb für diese ein alternativer Ansatz von Nöten ist, um den Einfluss des Oxidationsprozesses auf die Verzerrung zu untersuchen. In einer Arbeit von Khalilov et al. [8] nutzte man als Methode Molekulardynamik (MD) mit einem reaktiven Kraftfeld (ReaxFF), um Verspannungen für  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs zu berechnen. Diese Methode scheint der ideale Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit zu sein, um dünne SiNWs zu untersuchen. Bei ihren Simulationen fanden Khalilov et al. eine tensile Verspannung im Siliziumkern der SiNWs und eine kompressive Verspannung in der Oxidhülle. Es scheint also einen fundamentalen Unterschied zwischen den von Ihnen simulierten Strukturen und den von Baldauf et al. simulierten Strukturen zu geben. Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis der Strukturveränderungen während der Oxidation dünner SiNWs weiter zu verbessern und insbesondere Daten zur Verzerrungsentwicklung während des Oxidationsprozesses zu gewinnen.

Zu Beginn der Arbeit wird zunächst eine Einführung zu Molekulardynamik, Siliziumnanodrähten und Verzerrung gegeben. Anschließend findet eine Vorstellung des in einer vorangegangenen Arbeit [9] etablierten Modellsystems sowie der eingesetzten Untersuchungsmethoden statt. Eine weiter optimierte Version dieses Modells wird dann verwendet, um den Einfluss der Temperatur auf den Oxidationsvorgang bei dünnen  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs zu untersuchen. Im Anschluss findet für SiNWs der Orientierungen  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 110 \rangle$  und Ausgangsradien  $5.1 \text{ \AA}$  und  $10.2 \text{ \AA}$  eine Analyse des Oxidationsverhaltens bei  $300 \text{ K}$  statt. Als Kernpunkt der Arbeit werden darauf hin die Verzerrungen in den Siliziumkernen der unterschiedlich orientierten Strukturen untersucht. Abgeschlossen wird die Arbeit durch eine Zusammenfassung und einen Ausblick über offene Fragen.



## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten zum Verständnis der vorliegenden Arbeit nötigen Kenntnisse zu reaktiver MD sowie Struktur und Verzerrung von SiNWs dargelegt. Eine vorangegangene Arbeit [9] beschäftigt sich darüber hinaus mit der Kristallstruktur von Silizium und der Herstellung von SiNWs. Außerdem wird dort die reaktive MD detailliert beleuchtet und sich auch mit verwandten Themen, wie Thermostat und Barostat oder Ladungstransfer auseinandergesetzt.

### 2.1. Molekulardynamik

Molekulardynamik wurde um 1960 [10] zur Simulation physikalischer Systeme auf atomarer Ebene entwickelt. Bei der Simulation werden zu einem Zeitpunkt  $t$  Newtonsche Bewegungsgleichungen für alle Teilchen im Simulationssystem gelöst und daraus ihre Positionen im Ortsraum zum Zeitpunkt  $t + 1$  berechnet. Das Potential, in dem die Teilchen sich bewegen, wird dabei unter Verwendung einer Potentialfunktion aus ihren Positionen zum Zeitpunkt  $t$  errechnet.

Eine solche Potentialfunktion ist das reaktive Kraftfeld [11, 12]. Dieses semiempirische Potential funktioniert auf Basis der Prämisse, dass die Bindungsordnung zweier Atome bekannter Atomsorten ausschließlich aus ihrer Distanz zueinander berechnet werden kann und, dass die Wechselwirkung der Atome unter Verwendung ihrer Bindungsordnung und ihrer elektrischen Ladung vollständig beschreibbar ist.

Ein weit verbreiteter Ansatz zur Berechnung des Transfers elektrischer Ladung zwischen Atomen in MD-Simulationen ist die Charge Equilibration (QEq) Methode. Dabei wird eine Energieminimierung in Abhängigkeit der Ladungen aller Atome im System durchgeführt, bei der die Gesamtladung konstant gehalten wird. Stärken dieser Methode sind, dass sie als Parameter lediglich Atomradien, Elektronegativitäten, Elektronenaffinitäten und Ionisationsenergien der simulierten Atome benötigt und, dass sie im Vergleich mit anderen Methoden weniger Rechenleistung benötigt [9]. Ein Nachteil der Methode ist, dass sie einen Ladungstransfer zwischen räumlich voneinander getrennten Atomen erlaubt.

Ein in der statistischen Physik zentraler Begriff ist der des thermodynamischen Ensembles. Ein solches Ensemble ist mit dem Erhalt eines thermodynamischen Potentials und dessen natürlichen Variablen verknüpft. Das  $NpT$ -Ensemble ist nach seinen drei konstant gehaltenen natürlichen Variablen benannt: der Teilchenanzahl  $N$ , dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$ . Während einer MD-Simulation liegt ohne weiteres Zutun stets ein  $NVE$ -Ensemble vor, weil die Simulationsbox ein abgeschlossenes System ist, in dem Teilchenzahl  $N$ , Energie  $E$  und Volumen  $V$  konstant bleiben. Um die Energie als Erhaltungsgröße durch die Temperatur zu ersetzen, wird ein Thermostat verwendet. Ein sehr verbreitetes Thermostat ist das Nosé-Hoover Thermostat [13, 14], bei

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

dem die Teilchen des Systems mit einem imaginären Thermostatteilchen Energie austauschen können, um die Temperatur im System konstant zu halten. Um das Volumen als Erhaltungsgröße durch den Druck zu ersetzen, wird ein Barostat verwendet. Ein sehr verbreitetes Barostat ist das Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein Barostat [15, 16]. Bei diesem wechselwirkt das System mit einem imaginären Barostatteilchen, um seinen Druck oder einzelne Druckkomponenten konstant zu halten.

### 2.2. Siliziumnanodrähte

Silizium hat im Periodensystem der Elemente die Ordnungszahl 14 und ist damit in der 4. Hauptgruppe und 3. Periode beheimatet. Da eine  $sp^3$ -Hybridisierung energetisch günstiger ist als eine Überlappung reiner s- oder reiner p-Orbitale, bilden sich in der Regel vier äquivalente Bindungen aus, sodass Silizium meist ein Diamantgitter formt. Die vier Valenzelektronen eines Atoms bilden dann mit Valenzelektronen seiner vier nächsten Nachbarn gerichtete kovalente Bindungen. Das Diamantgitter kann als fcc-Gitter mit der Gitterkonstante  $a = (5.431020504 \pm 0.00000089) \text{ \AA}$  und Basisatomen bei  $(0,0,0)$  und  $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$  beschrieben werden [17, 18].

Aus einem Siliziumkristall lässt sich durch Wahl eines Aufpunktes, einer Kristallrichtung und eines Radius im Nanometerbereich ein Siliziumnanodraht definieren. In den Abb. 2.1 sind für

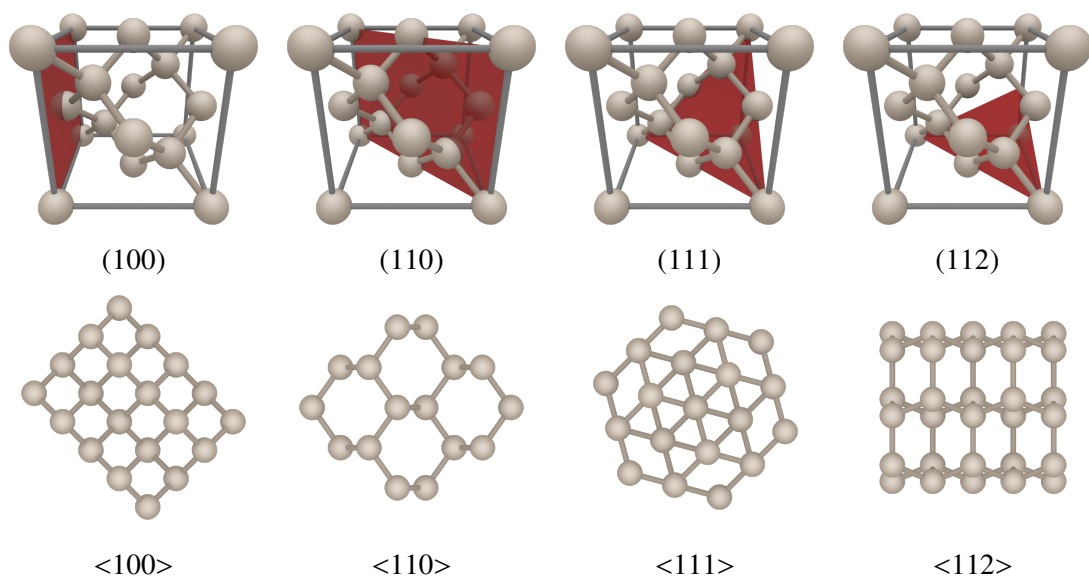


Abbildung 2.1.: Oben: Schematische Bilder der Einheitszelle eines Diamantgitters. Rot eingezeichnet ist je eine Netzebene ( $hkl$ ). Unten: Schematische Darstellung der Querschnittsflächen unterschiedlicher  $\langle hkl \rangle$ -SiNWs. (Copyright: Florian Fuchs (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf), unveröffentlicht)

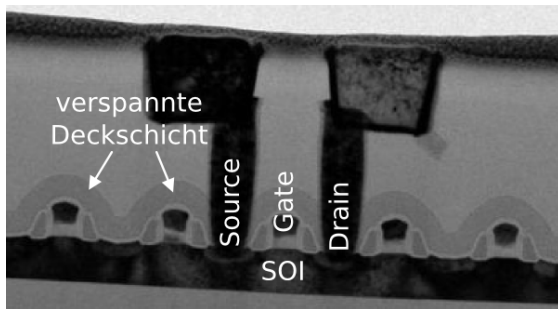


Abbildung 2.2.:  
Transmissionselektronenmikroskopie von Metall-Oxid-Halbleiter-FETs der 45 nm-SOI-Technologie mit verspannter Deckschicht. Abbildung mit Zustimmung des Autors übernommen aus [19].

vier häufig untersuchte SiNWs die Einheitszelle des Diamantgitters mit je einer Netzebene der zugehörigen Kristallrichtung sowie die Querschnittsfläche des SiNW dargestellt.

### 2.3. Verzerrung und Verspannung

Die Verzerrung  $\epsilon$  ist ein Maß dafür, wie ein Festkörper von seiner Idealform abweicht. Sie kann als Tensor zweiter Stufe geschrieben werden, dessen Diagonalelemente die Verzerrung in drei Raumrichtungen wiedergeben, während die Nichtdiagonalelemente Winkelverzerrung abbilden. Dazu wird zwischen einer Konfiguration  $\vec{x}$  und einer Referenzkonfiguration  $\vec{x}_0$  die Verschiebung  $\vec{u}$  berechnet und diese dann nach der Referenzkonfiguration differenziert. Der symmetrische Teil der so entstandenen Jakobimatrix ist der Verzerrungstensor. Im Fall geringer Verzerrung kann dabei ein lineares Modell verwendet werden, womit sich für die Hauptdiagonalelemente dann Gl. (2.1) ergibt.

$$\epsilon_{ii} = \frac{\Delta x_i}{\Delta x_{0,i}} - 1 \quad (2.1)$$

Eine mit der Verzerrung verwandte Größe ist die Verspannung, auch mechanische Spannung genannt. Sie gibt an, wie groß die Kraftwirkung auf ein in eine bestimmte Richtung orientiertes Einheitsflächenelement ist und kann ebenfalls als Tensor beschrieben werden. Die Diagonalelemente des Tensors tragen dabei die Information zur normalen Spannung, während die Nichtdiagonalelemente Scherspannung abbilden. Für kleine Verspannungen beziehungsweise Verzerrungen, im sogenannten elastischen Regime, besteht zwischen den beiden tensoriellen

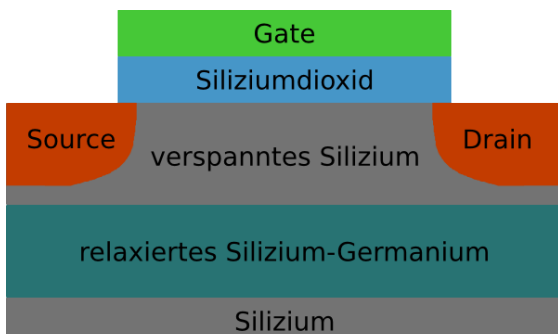


Abbildung 2.3.:  
Schematische Darstellung eines FET mit verspanntem Silizium als Kanal, das sich auf einer relaxierten Silizium-Germanium-Schicht befindet.

## 2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

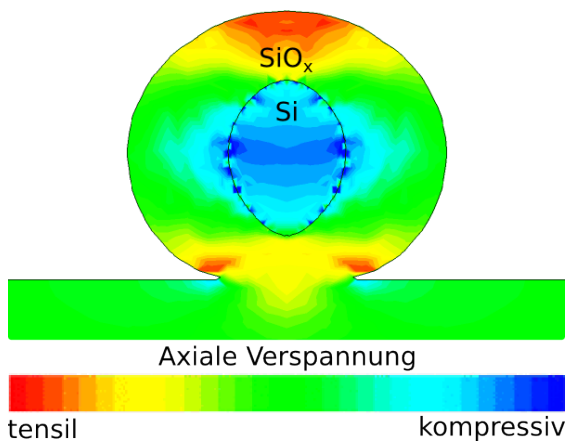


Abbildung 2.4.:

FEM-Simulation der axialen Verspannung eines oxidierten  $\langle 110 \rangle$ -SiNW. Abbildung zur Verfügung gestellt von Dr.-Ing. Tim Baldauf (Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden).

Größen ein linearer, positiver Zusammenhang, der als Hook'sches Gesetz bezeichnet wird [20]. Bei Studien zu Silizium werden Verspannung und Verzerrung häufig synonym verwendet und damit stillschweigend angenommen, dass das elastische Regime vorliegt.

Da die Verzerrung Einfluss auf die Bandstruktur hat, welche die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst, ist es bereits weit verbreitet, Siliziumstrukturen zu verzerren, um ihre Leitfähigkeit zu steigern [19, 21, 22]. In einem n-leitenden FET mit Kanalarorientierung entlang der  $\langle 110 \rangle$ - oder der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung steigt dabei die Elektronenmobilität im Kanal, wenn dieser kompressiv verzerrt wird [23]. Beim p-leitenden FET mit Kanalarorientierung entlang der  $\langle 110 \rangle$ - oder der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung zeigt sich dagegen insbesondere bei uniaxialer, tensiler Verzerrung ein Anstieg der Lochmobilität im Kanal [23]. Weil also Verzerrung die beiden Seiten der Transfercharakteristik eines RFET auf unterschiedliche Art beeinflusst, liegt es nahe, dass kompressive Verzerrung genutzt werden kann, um die Transfercharakteristik des RFET zu symmetrisieren. Es existiert eine Vielzahl von Methoden zur Verspannung und Verzerrung der SiNWs, wie das Aufbringen verspannter Deckschichten (siehe Abb. 2.2) oder die Nutzung vorgespannter Substrate (siehe Abb. 2.3). Experimentelle Daten von Heinzig et al. [6] und FEM-Simulationen von Baldauf et al. [7] zeigen eine kompressive Verspannung der Siliziumkerne, von  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs, die im Verlauf der Oxidation entsteht (siehe Abb. 2.4). Eine detaillierte Abhandlung über weitere Methoden zum Aufbringen von Verspannungen und Verzerrungen findet sich in der Dissertation von Dr.-Ing. Tim Baldauf (Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden) [19].

### 3. Modellsystem

In der vorliegenden Arbeit wird die Oxidation von SiNWs mit der Simulationssoftware LAMMPS [24] simuliert. Die MD-Simulationen finden unter Verwendung von ReaxFF [11, 12] mit Parametern von Buehler et al. [25] statt. Als Ladungstransfermethode wird QEq [26] verwendet. Bei der Simulation wird eine zunächst ideale Struktur in einem mittels Nosé-Hoover Thermostat [13, 14] und Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein Barostat [15, 16] realisierten  $NpT$ -Ensemble vorrelaxiert und anschließend oxidiert. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Modelle sind eine Weiterentwicklung von Modellen, die bereits während einer vorangegangenen Arbeit [9] verwendet wurden und an Modelle von Khalilov et al. [27, 28] angelehnt sind.

#### 3.1. Ausgangsstruktur

Die untersuchten Ausgangsstrukturen sind in Abb. 3.1 aus drei unterschiedlichen Perspektiven dargestellt. Um sie zu generieren, werden aus idealen Kristallen in  $\langle 100 \rangle$ - oder  $\langle 110 \rangle$ -Richtung orientierte Zylinder mit Radien von etwa  $5 \text{ \AA}$  und  $10 \text{ \AA}$  ausgeschnitten, wobei darauf geachtet wird, dass keine einfach-gebundenen Siliziumatome verbleiben. Ein so gewonnener SiNW wird in der quaderförmigen Simulationsbox so angeordnet, dass die Symmetrieachse des Drahts parallel zur  $z$ -Achse der Box verläuft und der SiNW in den Richtungen  $x$  und  $y$  beidseitig von Vakuum umgeben ist. Um einen unendlich langen Draht zu simulieren, werden in  $z$ -Richtung periodische Randbedingungen verwendet. Die Randbedingungen in den Richtungen  $x$  und  $y$  sind fest, was bedeutet, dass die Box in diese Richtungen starr ist und Atome gelöscht werden, wenn sie die Grenzen der Box in eine dieser Richtungen überschreiten. Die Länge der Box in  $z$ -Richtung beträgt für  $\langle 100 \rangle$ -Drähte  $2 d_{100}$ , für  $\langle 110 \rangle$ -Drähte  $3 d_{110}$ , wobei  $d_{hkl}$  den Abstand benachbarter Netzebenen mit Normalenvektor  $\langle hkl \rangle$  bezeichnet. Diese Systemlängen sind so klein wie möglich gewählt, um minimalen Rechenaufwand zu haben, erfüllen aber dennoch zwei wichtige Kriterien: Sie sind periodisch fortsetzbar und groß genug, dass Artefakte aufgrund der Wechselwirkung von Teilchen mit dem periodischen Bild ihrer selbst ausgeschlossen sind [9].

#### 3.2. Vorrelaxation

Die generierte Struktur wird einer Energieminimierung durch Variation der Gitterkonstante unterzogen und so die energetisch günstigste Gitterkonstante erhalten. Ihr Wert beträgt  $5.311 \text{ \AA}$  und liegt damit leicht unterhalb des Tabellenwerts von Silizium ( $5.431 \text{ \AA}$  [17]). Die Systemlängen nach der Energieminimierung werden im Folgenden als  $l_{\text{em}}$  bezeichnet. Im Anschluss an die Energieminimierung relaxieren die zuvor idealen Nanodrähte für  $40 \text{ ps}$  in einem  $NpT$ -

### 3. MODELLSYSTEM

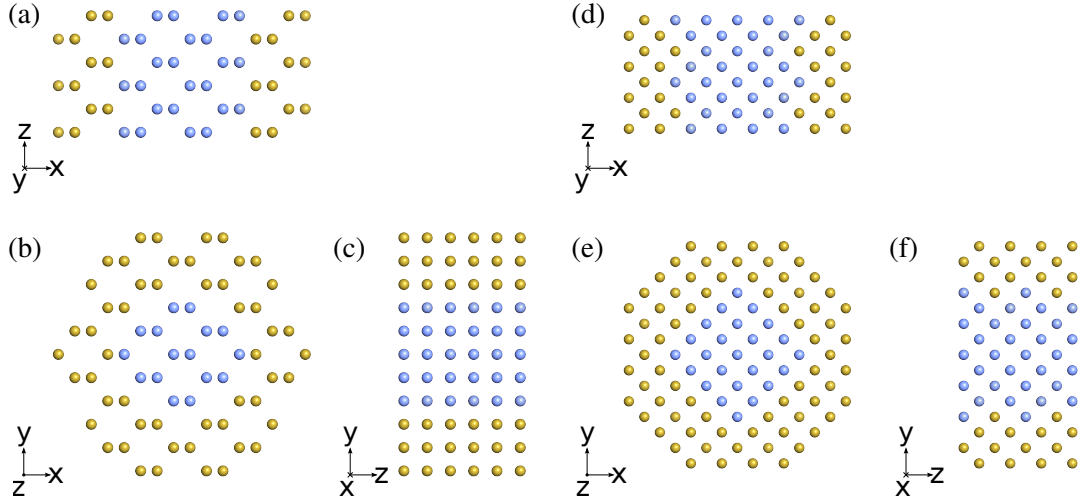


Abbildung 3.1.: Visualisierung der unrelaxierten  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs (a, b, c) und der unrelaxierten  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs (d, e, f) mit Radien von 5 Å (blau) und 10 Å (gelb), bei Betrachtung entlang der Symmetrieachse (b, e) sowie zwei zueinander sowie zur Symmetrieachse senkrechten Richtungen (a, c, d, f). Beim  $\langle 100 \rangle$ -SiNW liegen alle Koordinatenachsen parallel zu  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen. Beim  $\langle 110 \rangle$ -SiNW liegt die x-Achse parallel zur  $\langle 100 \rangle$ -Richtung, die anderen beiden Achsen parallel zu  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen.

Ensemble bei  $p = 0$ . Als Temperaturen  $T$  werden 300 K, 600 K, 900 K und 1200 K verwendet. Typische experimentell untersuchte Strukturen haben häufig Temperaturen zwischen 900 K und 1200 K [6, 29], wohingegen insbesondere bei 300 K kaum experimentelle Daten vorhanden sind. Die Zeitschrittweite während der Vorrelaxation beträgt 1 fs. Die Radien  $r_0$  der Drähte nach der Vorrelaxation betragen etwa 5.1 Å und 10.2 Å. Die Länge der Box nach der Vorrelaxation beträgt für  $\langle 100 \rangle$ -Drähte etwa 10.6 Å, für  $\langle 110 \rangle$ -Drähte etwa 11.2 Å. Um in Kapitel 4 eine Referenzgröße zur Berechnung der Verzerrung zu haben, werden für die Strukturen mit  $r_0 = 10.2$  Å Ensembles von je 10 Simulationen nach der Vorrelaxation noch weitere 100 ps relaxiert und die Systemlänge in diesem Zeitraum für jedes der Ensembles gemittelt. Diese Mittelwerte werden im Folgenden als  $l_0$  bezeichnet. Die Größen  $l_0$  und  $l_{em}$  unterscheiden sich nur geringfügig von einander. Der größte relative Unterschied zwischen ihnen tritt für  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs bei 1200 K auf. Hier ergibt sich  $l_{em} = 10.60$  Å und  $l_0 = 10.51$  Å. Da die Standardabweichung für  $l_0$  dabei etwa 0.085 Å beträgt, ist der Unterschied nicht signifikant. Auch für alle anderen Strukturen zeigen sich keine signifikanten Unterschiede und auch kein Trend, den man thermischer Ausdehnung zuordnen könnte. Dies liegt insbesondere auch daran, dass die für die  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs bei 1200 K erwartete thermische Ausdehnung mit rund 0.046 Å [30] nur etwa halb so groß ist, wie die Standardabweichung von  $l_0$ .

### 3.3. Ablauf der Oxidation

Nachdem die Strukturen  $NpT$ -relaxiert sind, werden in konstanten Einsetzintervallen  $\Delta t_{\text{ins}}$  zufällig orientierte Sauerstoffmoleküle in das System eingesetzt. Dies erfolgt in einem konstanten Einsetzabstand zur Drahtoberfläche, der  $4.6 \text{ \AA}$  beträgt. Zwischen zwei Einsetzungen liegt ein  $NpT$ -Ensemble mit gleichem  $p$  und  $T$ , wie bei der Vorrelaxation, vor. Die Zeitschrittweite beim Oxidationsvorgang beträgt  $0.5 \text{ fs}$ . Der Einfluss von Einsetzabstand und Zeitschrittweite wurde in einer vorangegangenen Arbeit im Detail untersucht [9]. Die konkrete Wahl des Einsetzintervalls für die unterschiedlichen Systeme wird in Abschnitt 5.1 näher beleuchtet.

Der Drehimpuls eines Moleküls beim Einsetzen beträgt Null, sein Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  zeigt in Richtung der Symmetriachse des Drahts und hat keine  $z$ -Komponente. Der Geschwindigkeitsbetrag ist dabei für alle Simulationen konstant gewählt und beträgt rund  $970 \text{ m/s}$ , was einer kinetischen Energie von etwa  $0.155 \text{ eV}$  entspricht und damit die zu  $1200 \text{ K}$  korrespondierende quadratisch gemittelte Geschwindigkeit ist. Nimmt man an, dass der Draht näherungsweise zylinderförmig ist, folgt aus der antiparallelen Ausrichtung von  $\vec{v}$  zu  $\vec{e}_r$ , dass  $\vec{v}$  orthogonal auf der Drahtoberfläche steht. Moleküle, die beim Auftreffen auf den Draht reflektiert werden, werden aus der Simulation gelöscht.

Das Konstanthalten des Geschwindigkeitsbetrags und des Auftreffwinkels entspricht nicht den Gegebenheiten im Experiment. Diese beiden Näherungen werden verwendet, weil die genutzte Ladungstransfermethode, QEq, global und instantan wirkt (vgl. Abschnitt 2.1). Dies führt dazu, dass ein neu eingesetztes Sauerstoffmolekül schon beim Anflug auf den Draht negativ geladen wird. Befinden sich an der Drahtoberfläche bereits zuvor adsorbierte, ebenfalls negativ geladene Sauerstoffatome, so stoßen diese nun das anfliegende Molekül ab. Nur Moleküle, die eine hinreichend große Geschwindigkeit in Richtung des Drahts besitzen, können die durch diese Coulombabstoßung erzeugte Energiebarriere überwinden und den Draht weiter oxidieren. Mit den Näherungen des konstanten Einsetzabstands, der konstanten Anfluggeschwindigkeit und des senkrechten Auftreffwinkels kann der Einfluss des globalen Ladungstrfers ohne Berechnung der exakten Coulombkräfte zwischen anfliegenden Molekülen und der Struktur minimiert werden. Eine detaillierte Betrachtung des Ladungstrfers bei der Simulation der Oxidation dünner SiNWs wurde in einer vorangegangenen Arbeit durchgeführt [9].





## 4. Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die Untersuchungsmethoden vorgestellt, die zur Auswertung der in Kapitel 3 beschriebenen Modellsysteme Anwendung finden.

### 4.1. Sauerstofffluenz, Oxidationsgrad und Oxidationsrate

Um Systeme unterschiedlicher Größen miteinander vergleichen zu können, wird der Oxidationsprozess nicht in Abhängigkeit der Zeit, sondern in Abhängigkeit der sogenannten *Sauerstofffluenz*  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  untersucht. Diese gibt an, wie viele Sauerstoffatome bis zum betrachteten Zeitpunkt in das System eingesetzt worden sind, und setzt diese Anzahl zur Anzahl der Siliziumatome im System ins Verhältnis. Da das Einsetzintervall für ein System stets konstant gewählt ist, ist die Sauerstofffluenz für dieses System direkt proportional zur simulierten Zeit. Zugleich ermöglicht sie aufgrund der Normierung den Vergleich zwischen Systemen unterschiedlicher Größe und Orientierung.

Analog zur Sauerstofffluenz wird der *Oxidationsgrad*  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}}$  als die Anzahl zum betrachteten Zeitpunkt im System vorhandener Sauerstoffatome, normiert an der Siliziumatomanzahl, definiert. Der Anstieg des Oxidationsgrads in Abhängigkeit der Sauerstofffluenz wird als *Oxidationsrate*  $\partial N_{\text{O}}^{\text{ads}}/\partial N_{\text{O}}^{\text{ins}}$  bezeichnet. Oxidationsgrad und -rate ermöglichen es, Aussagen über den Oxidationszustand des Systems als Ganzes zu treffen. Informationen über Substrukturen liefern sie nicht.

### 4.2. Massendichte und Siliziumanteil

Da die untersuchten SiNWs annähernd rund und nur wenige Atomlagen lang sind (vgl. Abschnitt 3.1), ist vor allem die Abhängigkeit der Struktur vom Abstand zur Mittelachse des Drahts, der *radialen Position*  $R$ , interessant. Die *Mittelachse* wird dabei als das arithmetische Mittel der x- und y- Koordinaten aller Siliziumatome definiert. Sauerstoffatome werden nicht berücksichtigt, weil deren Positionen im Ortsraum deutlich stärkeren Fluktuationen unterliegen.

Abhängig von Sauerstofffluenz und radialer Position werden die *Dichte* sowie der *Siliziumanteil* untersucht. Um die lokale Massendichte zu berechnen, wird jedem Atom zu jedem ausgewerteten Zeitschritt zunächst eine *Voronoizelle* zugeordnet. Diese enthält alle Punkte im Ortsraum, die diesem Atom näher liegen als jedem anderen Atom der Simulation. Dividiert man die Atommasse eines Atoms  $i$  durch dessen Voronoivolumen, erhält man seine *Voronoidichte*  $\rho_i$ . Um aus diesen diskreten Voronoidichten eine kontinuierliche radiale Massendichteverteilung zu erhalten,

#### 4. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

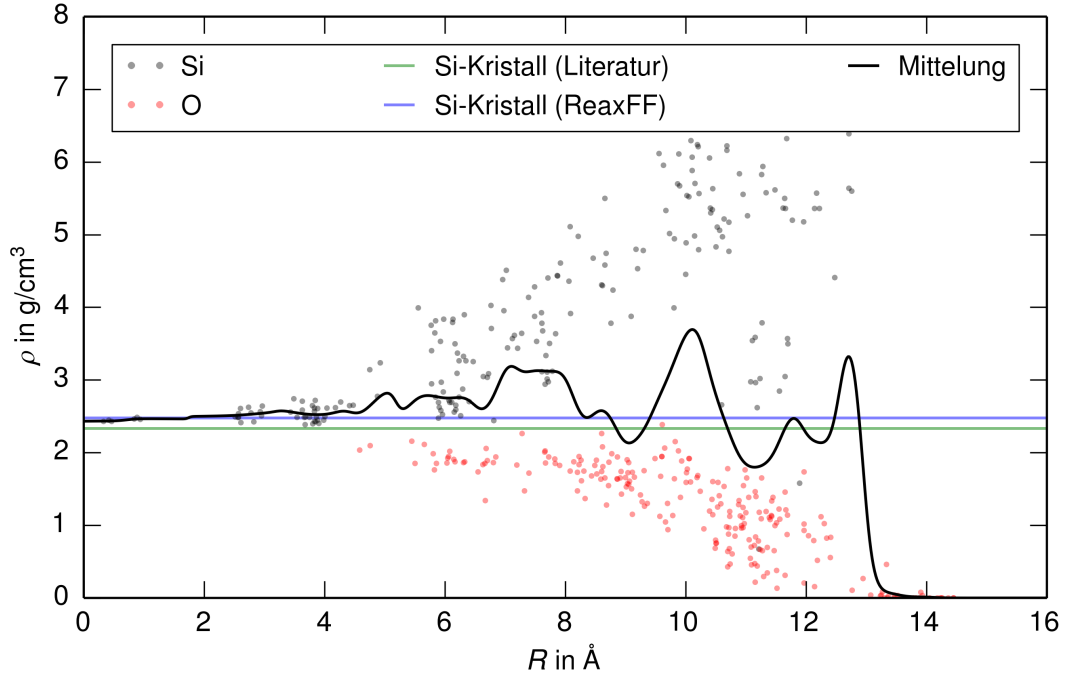


Abbildung 4.1.: Visualisierung von Voronoidichten  $\rho_i$  und der mittels Gl. (4.1) berechneten Dichtemittelung in Abhängigkeit des radialen Abstands  $R$ . Die gezeigten Daten stammen von einem  $\langle 110 \rangle$ -SiNW bei  $T = 300$  K und  $N_O^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 15$ . Der Tabellenwert der Dichte kristallinen Siliziums (grün) sowie der Dichtewert, der sich bei Energieminimierung eines idealen Kristalls unter Verwendung von ReaxFF und Parametern von Buehler et al. [25] ergibt (blau), sind als Geraden dargestellt.

werden die Voronoidichten aller  $N$  Atome einer Simulation mit einer von der radialen Position abhängigen Gaußverteilung gewichtet und so die Massendichte  $\rho$  erhalten. Der Faktor  $1/R_i$  in Gl. (4.1) kompensiert dabei, dass die Anzahl der in die Wichtung einfließenden Atome linear von  $R$  abhängig ist.

$$\rho := \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i \cdot f(R, R_i)/R_i}{\sum_{i=1}^N f(R, R_i)/R_i} \quad \text{mit} \quad f(R, R_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(R - R_i)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.1)$$

Um den Siliziumanteil  $\delta_{\text{Si}}$  zu berechnen, wird in Gl. (4.1) die Voronoidichte  $\rho_i$  durch 0 ersetzt, wenn Atom  $i$  ein Sauerstoffatom ist, oder durch 1 ersetzt, wenn es sich bei  $i$  um ein Siliziumatom handelt. Der Parameter  $\sigma$  in Gl. (4.1) bestimmt die Breite der Normalverteilung, die zur Berech-

nung eines Datenpunkts verwendet wird, also wie stark auch weiter entfernte Atome in diese Berechnung einfließen. In der vorliegenden Arbeit wurde stets ein Wert von  $0.2 \text{ \AA}$  gewählt<sup>1</sup>.

Die verwendete Mittelungsmethode ist in einem kleinen Bereich am Rand des Drahts Artefakt-behaftet. Randartefakte bei der Dichtemittelung treten auf, weil Randatome sehr große Voronoi-volumina und folglich sehr niedrige Voronoidichten aufweisen. Weicht eine Struktur stark von der ursprünglichen Zylinderform ab, sorgt dies dafür, dass in einem größeren Bereich gemeinsam über Randatome und Nichtrandatome gemittelt wird und so der Dichtemittelwert zu gering ausfällt. Da die Voronoi-volumina bei der Berechnung des Siliziumanteils keine Rolle spielen, treten diese Randartefakte hier nicht auf. Allerdings kann es passieren, dass das am weitesten von der Drahtmittellachse entfernte Atom zu einem Zeitpunkt ein Siliziumatom ist. Dann liefert Mittelungsalgorithmus auch für deutlich größere radiale Positionen  $R$  einen Wert nahe 1, obwohl dort tatsächlich keine Atome mehr vorhanden sind, dort also bereits die imaginäre Gasphase mit  $\delta_{\text{Si}} = 0$  vorliegt.

Mittels Massendichte und Siliziumanteil sind nun zusätzlich zum Oxidationszustand der Struktur als Ganzes auch deren konkrete Zusammensetzung zugänglich, und es lassen sich eventuell vorhandene Substrukturen identifizieren.

### 4.3. Radiale Verteilungsfunktion

Um auch Daten zu den Bindungslängen benachbarter Atome extrahieren zu können, wird die *Radiale Verteilungsfunktion* (engl. Radial Distribution Function, RDF)  $g(r)$  verwendet. Diese ist ein Maß dafür, mit welcher Häufigkeit ein Atom der Atomsorte B in einem Abstand  $r$  zu einem Atom der Atomsorte A anzutreffen ist. Um sie zu berechnen, werden um jedes Atom  $i$  der Sorte A Kugelschalen gleicher Radiusintervalllängen definiert. In einer Kugelschale, die zum Atom  $i$  den Abstand  $r$  hat, befindet sich eine Anzahl von Atomen der Sorte B, die alle ebenfalls etwa den Abstand  $r$  zum Atom  $i$  haben. Diese Anzahl wird am Volumen der Kugelschale normiert, um so für jede Kugelschale eine gewichtete Atomanzahl  $g_i(r)$  erhalten. Die RDF  $g(r)$  ergibt sich durch Mitteln der  $g_i(r)$  über alle Atome  $i$ . Mittels Kombination von RDFs für verschiedene Atomsortenpaarungen, lässt sich ein detailliertes Bild der mittleren Bindungslängen in der Struktur erhalten. Indem man sich beim Mitteln nur auf Substrukturen einschränkt, ist es auch möglich, sich von diesen ein Bild zu machen. Allerdings bedeutet ein Einschränken auf kleine Substrukturen auch, dass über weniger Teilchen gemittelt wird, sodass Fluktuationen, beispielsweise durch Schwingungen, stärker ins Gewicht fallen. In Abb. 4.2 ist exemplarisch die gemittelte RDF der in Kapitel 3 beschriebenen  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs bei 300 K nach der Vorrelaxation dargestellt.

<sup>1</sup>Verschiedene Werte für  $\sigma$  wurden getestet und schließlich  $0.2 \text{ \AA}$  gewählt, weil dieser Wert augenscheinlich ein sehr guter Kompromiss ist, um die Daten adäquat abzubilden. Kleinere Werte liefern, aufgrund des stärkeren Einflusses einzelner Atome, stärkere Schwankungen der gemittelten Daten, während für größere Werte die gemittelten Daten zu stark delokalisiert werden, sodass Übergänge zwischen unterschiedlichen Substrukturen verwaschen.

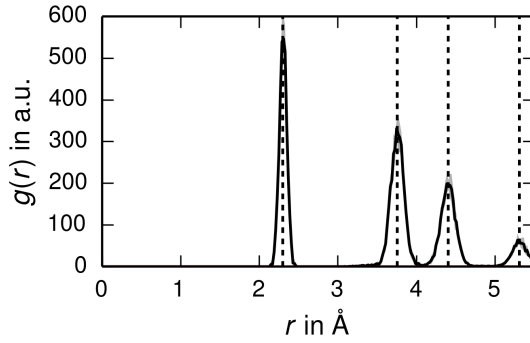


Abbildung 4.2.:

Ensemble-gemittelte radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  unoxidierter  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ . Grauer Bereich: Standardabweichung, gestrichelt: Positionen der Maxima der RDF eines Diamantgitters mit  $a = 5.311 \text{ \AA}$  (vgl. Abschnitt 3.2).

#### 4.4. Verzerrung

Wie in den Kapiteln 1 und 2 erwähnt, ist die Verzerrung  $\epsilon$  aufgrund ihres Einflusses auf die Leitungseigenschaften des SiNW von großem Interesse. Mittelwerte für die unterschiedlichen Komponenten des Verzerrungstensors lassen sich auf unterschiedliche Weisen aus den Simulationsdaten extrahieren.

Zunächst wird der *Siliziumkern* des Drahts definiert, für den die Verzerrung von Interesse ist. Er umfasst die Menge aller Siliziumatome, deren Abstand zum nächstgelegenen Sauerstoffatom größer ist als  $2 \text{ \AA}$ . Der Trennwert liegt etwa 20% oberhalb der mittleren Bindungslänge von Silizium- und Sauerstoffatomen in Siliziumdioxid [17], ist also großzügig gewählt, um sicher zu gehen, dass tatsächlich keine Bindung der *Kernatome* zu Sauerstoffatomen vorliegt.

Da die Boxlänge sowohl für den Siliziumkern als auch für das umliegende Oxid gilt, lässt sich die mittlere axiale Verzerrung  $\epsilon_{zz}$  des Kerns mittels Gl. (4.2) aus der z-Ausdehnung der Simulationsbox extrahieren.

$$\epsilon_{zz} = \frac{l}{l_0} - 1 \quad (4.2)$$

Dabei ist zu beachten, dass als Referenzgröße nicht  $l_{\text{em}}$ , die Länge des energieminierten Systems, sondern  $l_0$ , die bei der entsprechenden Temperatur aus einer langen Relaxation gewonnene mittlere Systemlänge (siehe Ende Abschnitt 3.2) verwendet wird. Die Referenzstruktur ist also das bei der entsprechenden Temperatur relaxierte System und nicht das bei 0 K energieminierte System, gleichwohl sich diese, wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, nicht signifikant in ihren Längen unterscheiden. Um die anderen Diagonalelemente zu erhalten, wird angenommen, dass diese nicht abhängig von  $z$  sind und damit die  $z$ -Komponente bei allen Betrachtungen ignoriert werden kann. Diese Annahme ist einerseits durch die Kürze des periodisch fortgesetzten Drahtausschnitts (vgl. Abschnitt 3.1) und andererseits durch die gleichmäßige Oxidation (vgl. Abschnitt 3.3) gerechtfertigt. Deshalb wird für die ideale Struktur, die nach der Energieminimierung (vgl. Abschnitt 3.2) vorliegt, ein zweidimensionales Analogon zur RDF  $\tilde{g}(\tilde{r})$ , das nur die  $x$ - und die  $y$ -Koordinate der Atome berücksichtigt, berechnet. Dieses unterscheidet sich zwischen  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs und  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs.

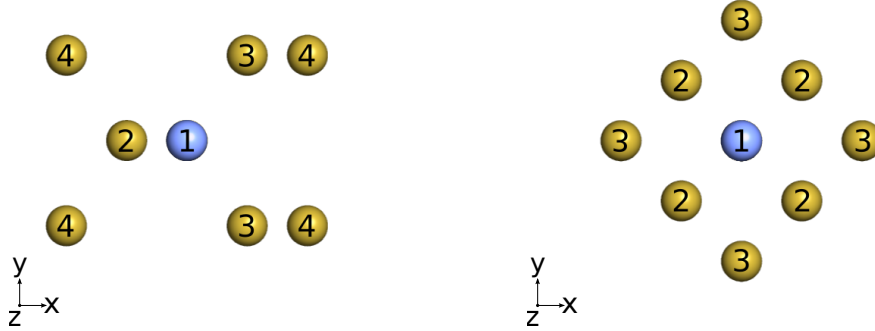


Abbildung 4.3.: Visualisierung der xy-Projektion eines Siliziumatoms (blau) und seiner nächsten projizierten Nachbarn (gelb) für einen idealen  $\langle 110 \rangle$ -SiNW (links) und einen idealen  $\langle 100 \rangle$ -SiNW (rechts). Die Ziffern 1 bis 4 kennzeichnen nächste bis viertnächste projizierte Nachbarn. Bei 1 liegen neben dem betrachteten Atom auch andere Atome, welche die gleiche x- und y- Koordinate besitzen, also einen projizierten Abstand  $\tilde{r} = 0$  zum betrachteten Atom haben.

#### 4.4.1. $\langle 110 \rangle$ -Draht

Beim  $\langle 110 \rangle$ -SiNW liegen die ersten vier Peaks  $\tilde{g}(\tilde{r}_{1..4}^0)$  bei etwa  $0$ ,  $\frac{a}{4}$ ,  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$  und  $\frac{\sqrt{6}a}{4}$  (vgl. Abb. 4.3). Von ihnen sind die mittleren beiden von besonderem Interesse, weil diese ausschließlich Nächstnachbaratome oder durch die xy-Projektion äquivalente Atome enthalten (vgl. Abb. 2.1). Um  $\epsilon_{xx}$  und  $\epsilon_{yy}$  zu erhalten, wird  $\tilde{r}^0$  in seine Komponenten  $\tilde{x}^0$  und  $\tilde{y}^0$ , die parallel zur x-beziehungsweise y-Achse des SiNW liegen, zerlegt. Für  $\tilde{r}_2^0 = \frac{a}{4}$  gilt dabei  $\tilde{x}_2^0 = \frac{a}{4}$  und  $\tilde{y}_2^0 = 0$ . Diese xy-Projektion enthält also ausschließlich eine x-Komponente.  $\tilde{r}_3^0 = \frac{\sqrt{3}a}{4}$  ist in  $\tilde{x}_3^0 = \frac{a}{4}$  und  $\tilde{y}_3^0 = \frac{\sqrt{2}a}{4}$  aufgeteilt, besitzt also auch eine y-Komponente. Um während der Oxidation  $\tilde{r}_2$  und  $\tilde{r}_3$  zu berechnen, werden zwei Schwellwerte festgelegt, um Atomabstände dem einen oder anderen Peak zuzuordnen. Nach Festlegung, soll der xy-Abstand  $\tilde{r}$  zweier Kernatome einen Beitrag zu  $\tilde{r}_2$  liefern, wenn  $\frac{1}{2}(\tilde{r}_1^0 + \tilde{r}_2^0) < \tilde{r} \leq \frac{1}{2}(\tilde{r}_2^0 + \tilde{r}_3^0)$  gilt. Analog wird festgelegt, dass er zu  $\tilde{r}_3$  beitragen soll, wenn  $\frac{1}{2}(\tilde{r}_2^0 + \tilde{r}_3^0) < \tilde{r} \leq \frac{1}{2}(\tilde{r}_3^0 + \tilde{r}_4^0)$  gilt.  $\tilde{r}_2$  und  $\tilde{r}_3$  ergeben sich dann jeweils aus den arithmetisch gemittelten Abständen aller beitragender Kernatome.

Aus den gemittelten xy-Abständen lassen sich nun die Diagonalelemente des Verzerrungstensors berechnen. Dabei wird angenommen, dass aufgrund der gleichmäßigen Oxidation von allen Seiten (vgl. Abschnitt 3.3) im Mittel vernachlässigbar geringe Winkelverzerrungen auftreten, womit aus  $\tilde{y}_2^0 = 0$  folgt, dass auch  $\tilde{y}_2 = 0$  gilt.

Diese Berechnungsstrategie nutzt als Referenz das energieminierte System, weil hier schärfere Peaks auftreten. Dies liegt unter anderem daran, dass bei der Energieminimierung keine Oberflächenrekonstruktionen stattfinden, die bei den Kernen oxidierten SiNWs schon nach kurzer Zeit ebenfalls keine Rolle mehr spielen. Um den Temperatureinfluss, gleichwohl dieser nur sehr klein ist (vgl. Abschnitt 3.2), dennoch zu berücksichtigen, wird ein Quotient  $l_{em}/l_0$  eingeführt. Mit

#### 4. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

diesem ergibt sich  $\epsilon_{xx}$  nach Gl. (4.3).

$$\epsilon_{xx} = \frac{l_{em}}{l_0} \frac{\tilde{r}_2}{\tilde{r}_2^0} - 1 \quad (4.3)$$

Nimmt man nun noch an, dass die Verzerrung in einer Richtung gleichmäßig über den Kern verteilt ist, so folgt  $\tilde{x}_2^0 = \tilde{x}_3^0$  und  $\tilde{x}_2 = \tilde{x}_3$ . Damit lässt sich  $\epsilon_{yy}$  mittels Gl. (4.4) berechnen.

$$\epsilon_{yy} = \frac{l_{em}}{l_0} \frac{\sqrt{(\tilde{r}_3)^2 - (\tilde{r}_2)^2}}{\sqrt{(\tilde{r}_3^0)^2 - (\tilde{r}_2^0)^2}} - 1 \quad (4.4)$$

##### 4.4.2. <100>-Draht

Die ersten drei Peaks  $\tilde{g}(\tilde{r}_{1..3}^0)$  der xy-Projektion des <100>-SiNW liegen bei etwa  $0, \frac{\sqrt{2}a}{4}$  und  $\frac{a}{2}$  (vgl. Abb. 4.3). Analog zum Vorgehen beim <110>-SiNW wird hier festgelegt, dass  $\tilde{r}$  zu  $\tilde{r}_2$  beitragen soll, wenn  $\frac{1}{2}(\tilde{r}_1^0 + \tilde{r}_2^0) < \tilde{r} \leq \frac{1}{2}(\tilde{r}_2^0 + \tilde{r}_3^0)$  gilt. Für  $\tilde{r}_2^0 = \frac{\sqrt{2}a}{4}$  gilt  $\tilde{x}_2^0 = \tilde{y}_2^0 = \frac{a}{4}$ , denn im Gegensatz zum <110>-SiNW ist der ideale <100>-SiNW invariant gegenüber Rotationen um  $90^\circ$ . Nimmt man, wie zuvor an, dass dies sich durch die gleichmäßige Oxidation im Mittel nicht ändert, gilt  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$  und es ergibt sich Gl. 4.5. Auch hier dient der Quotient  $l_{em}/l_0$  der Berücksichtigung von Temperatureffekten.

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \frac{l_{em}}{l_0} \frac{\sqrt{2} \tilde{r}_2}{2 \tilde{r}_2^0} - 1 \quad (4.5)$$

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Festlegung des Einsetzintervalls

Wie in Abschnitt 3.3 besprochen, werden die Sauerstoffmoleküle während der Oxidation in festen Zeitintervallen in das System eingesetzt. Die bisher verwendeten Einsetzintervalle waren stets so groß gewählt, dass man sicher sein konnte, dass ein System nach dem Auftreffen eines Sauerstoffmoleküls wieder relaxieren konnte, bevor ein neues Molekül eingesetzt wurde [9]. So war ein Vergleich verschiedener Systeme miteinander, wie auch ein Vergleich mit experimentellen Ergebnissen möglich. Im vorliegenden Abschnitt wird ein geeignetes Einsetzintervall  $\Delta t_{\text{ins}}$

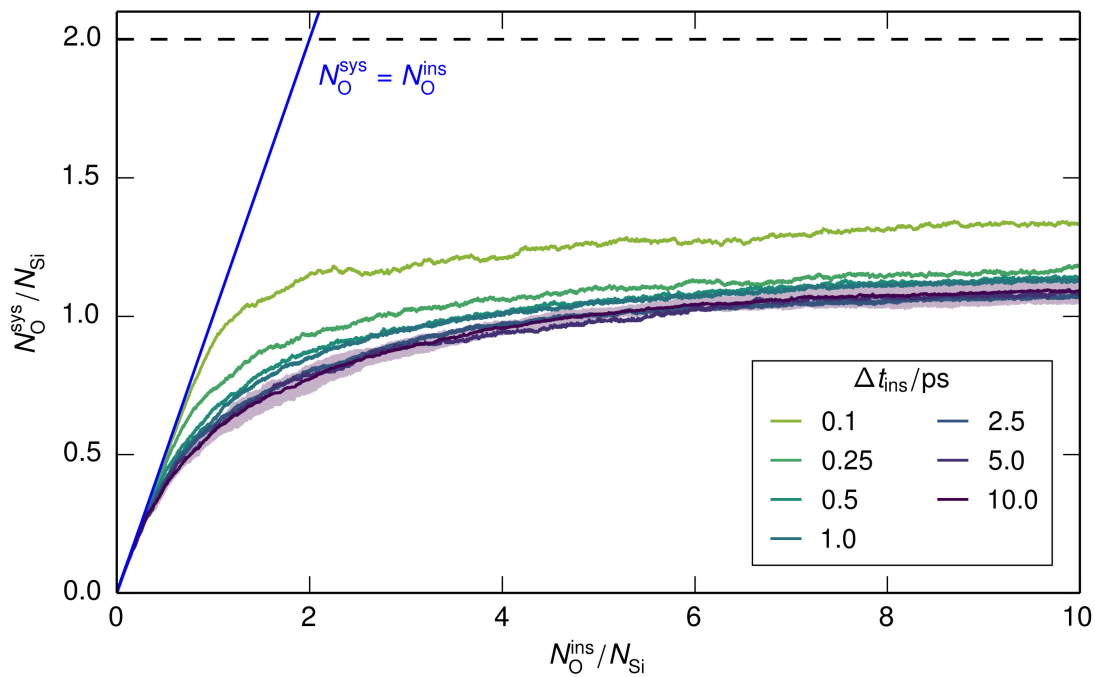


Abbildung 5.1.: Visualisierung des Oxidationsgrads  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}}$  in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  bei  $T = 300$  K. Vergleich von Ensembles unterschiedlicher Einsetzintervalle  $\Delta t_{\text{ins}}$ . Der Wert 2 auf der Ordinate entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis von Siliziumdioxid. Die Gerade  $N_{\text{O}}^{\text{ads}} = N_{\text{O}}^{\text{ins}}$  entspricht einem System, bei dem alle eingesetzten Sauerstoffatome adsorbieren können. Halbtransparent ist die Standardabweichung für  $\Delta t_{\text{ins}} = 10$  ps dargestellt.

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

gesucht, das dieses Kriterium weiterhin erfüllt und zur Rechenzeitminimierung möglichst klein ist.

Um einen geeigneten Wert zu finden, werden die in 3.1 und 3.2 beschriebenen  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$  bei  $T = 300 \text{ K}$  und  $T = 1200 \text{ K}$ , wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, oxidiert, wobei für das Einsetzintervall die Werte  $\Delta t_{\text{ins}}/\text{ps} \in \{0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0, 10.1\}$  gewählt werden. Die Simulationen mit den jeweils längsten Einsetzintervallen sind im Rahmen einer vorangegangenen Arbeit durchgeführt worden [9]. Für sie liegen Ensembles von je mindestens 9 Rechnungen vor. Für  $\Delta t_{\text{ins}}/\text{ps} \in \{0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5\}$  werden Ensembles von je 10 Simulationen verwendet, im Fall  $\Delta t_{\text{ins}} = 5 \text{ ps}$ , aus Rechenkapazitätsgründen, nur ein Ensemble von 3 Simulationen. Um bei möglichst geringem Rechenaufwand aussagekräftige Daten zu erhalten, wird von  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 0$  bis  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 10$  simuliert.

Als Hauptvergleichskriterium zwischen den verschiedenen Ensembles wird der Oxidationsgrad verwendet. Vergleichsbilder auf Basis von Siliziumanteil und Massendichte sind im Anhang A zu finden. In den Abb. 5.1 und 5.2 sind die gemittelten Oxidationsgradverläufe sowie die Standardabweichung des jeweiligen Referenzsystems bei  $T = 300 \text{ K}$  und  $T = 1200 \text{ K}$  gezeigt.

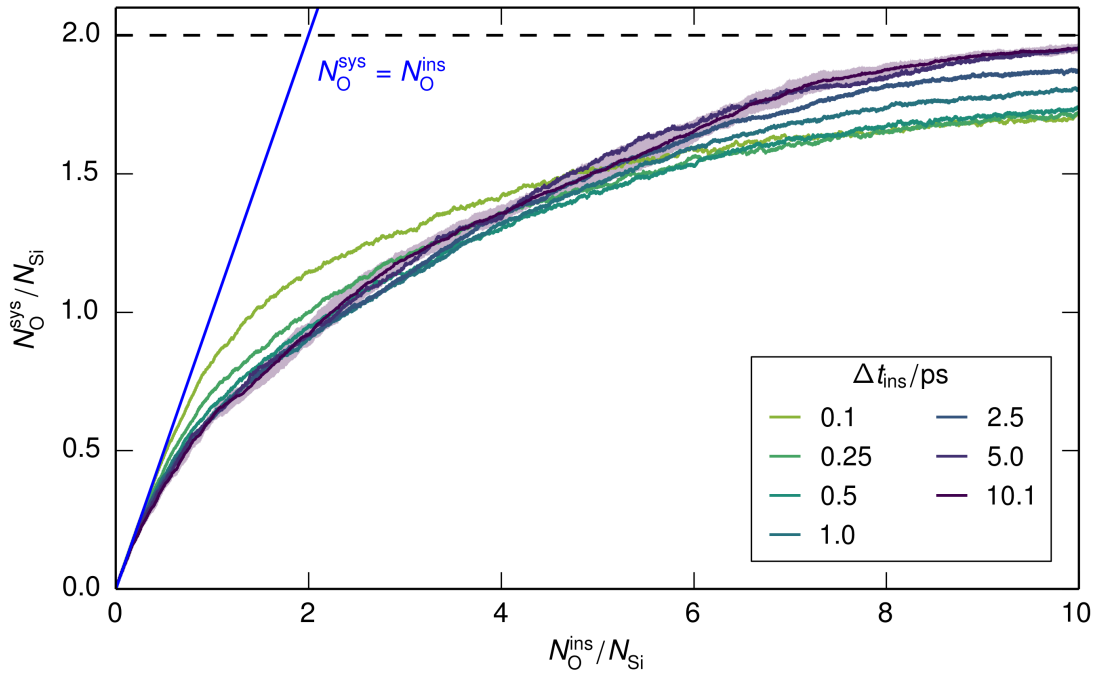


Abbildung 5.2.: Visualisierung des Oxidationsgrads  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}}$  in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  bei  $T = 1200 \text{ K}$ . Vergleich von Ensembles unterschiedlicher Einsetzintervalle  $\Delta t_{\text{ins}}$ . Der Wert 2 auf der Ordinate entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis von Siliziumdioxid. Die Gerade  $N_{\text{O}}^{\text{ads}} = N_{\text{O}}^{\text{ins}}$  entspricht einem System, bei dem alle eingesetzten Sauerstoffatome adsorbieren können. Halbtransparent ist die Standardabweichung für  $\Delta t_{\text{ins}} = 10.1 \text{ ps}$  dargestellt.



Bei 300 K zeigt sich, dass bei niedrigeren Einsetzintervalle mehr Sauerstoffatome im System verbleiben, als bei größeren. Die Ursache hierfür ist, dass aufgrund des hochfrequenten Beschusses mit Molekülen, an der Struktur reflektierte Moleküle von neu eingesetzten Molekülen zurückreflektiert werden und sich so eine Sauerstoffschicht um den SiNW bildet. Dies ist insbesondere bei der Visualisierung der Strukturen mit  $\Delta t_{\text{ins}} \leq 1$  ps sichtbar. Der instantan und global wirkende Ladungstransfer hat dabei einen verstärkenden Effekt, weil durch ihn sowohl die reflektierten Sauerstoffatome als auch die neu eingesetzten Sauerstoffmoleküle negativ geladen sind und sich dadurch nicht nur kurzreichweitig, sondern auch langreichweitig abstoßen. Mit steigendem Einsetzintervall nähern sich die Kurvenverläufe immer weiter an den Kurvenverlauf bei  $\Delta t_{\text{ins}} = 10$  ps an, weil ein reflektiertes Molekül nun genügend Zeit hat, um sich vom SiNW zu entfernen und aus der Simulation gelöscht zu werden, bevor ein neues Molekül eingesetzt wird. Deshalb sind die Verläufe oberhalb von 2.5 ps im Rahmen der Standardabweichung des Referenzensembles gleich. Um sicher zu sein, dass das Einsetzintervall tatsächlich keinen Einfluss auf den Oxidationsprozess hat, wird für  $T = 300$  K ein Einsetzintervall von 5.5 ps gewählt und damit der Rechenaufwand fast halbiert.

Bei 1200 K ist zu erkennen, dass für niedrige Einsetzintervalle das Rückreflektieren am SiNW reflektierter Sauerstoffmoleküle durch neu eingesetzte Moleküle den Oxidationsgrad ebenfalls zunächst anhebt. Etwa bei  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 5$  kehrt sich die Reihenfolge der Kurven jedoch um, sodass nur die Oxidationsgrade bei großen Einsetzintervallen schließlich einem Wert von 2 entgegenstreben, was dem stöchiometrischen Verhältnis von Siliziumdioxid entspricht, während die Systeme niedriger Einsetzintervalle nur etwa  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}} = 1.7$  erreichen. Die Umkehr des Trends ist dadurch begründet, dass die Coulombabstoßung mit reflektierten Molekülen verhindert, dass neu eingesetzte Moleküle den SiNW erreichen können, sodass dieser nicht weiter oxidieren kann, weshalb der Oxidationsgrad stagniert. Bei 300 K ist die Oxidationsrate generell geringer, weshalb dieser zweite Effekt der rückreflektierten Atome nicht sichtbar wird.

Obwohl sich zeigt, dass für  $\Delta t_{\text{ins}} \geq 5$  ps die Oxidationsgrade gut miteinander übereinstimmen, wird das zuvor verwendete Einsetzintervall beibehalten, weil zum Einen dafür sowohl für  $\langle 100 \rangle$ - als auch für  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs bereits Rechnungen aus einer vorangegangenen Arbeit [9] zu Vergleichszwecken verfügbar sind und sich andererseits bei  $\Delta t_{\text{ins}} = 5$  ps vereinzelt  $\text{SiO}_2$ -Moleküle vom Draht lösen, wodurch etwa 1 Siliziumatom pro Rechnung verloren geht. Darüber hinaus zeigen Dichte und Siliziumanteil (siehe Anhang A), bei 1200 K, anders als bei 300 K, noch Unterschiede zwischen  $\Delta t_{\text{ins}} = 5$  ps und  $\Delta t_{\text{ins}} = 10.1$  ps.

Um Rechenressourcen zu sparen werden für  $T = 600$  K und  $T = 900$  K keine Einsetzintervallvariationen durchgeführt, sondern die Einsetzintervalle linear interpoliert. Dies ergibt für  $T = 600$  K  $\Delta t_{\text{ins}} = 7$  ps und für  $T = 900$  K  $\Delta t_{\text{ins}} = 8.5$  ps.

## 5.2. Temperaturvariation

Um den Einfluss der Temperatur auf die Oxidation zu untersuchen, werden die in Kapitel 3 beschriebenen  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs mit  $r_0 = 10.2$  Å und mit den Einsetzintervallen aus Abschnitt 5.1 bei  $T/\text{K} \in \{300, 600, 900, 1200\}$  untersucht. Für  $T/\text{K} \in \{300, 600, 900\}$  werden dabei Ensembles

von je 10 Rechnungen verwendet. Für  $T = 1200$  K stehen aus einer vorangegangenen Arbeit [9] Daten von 9 Rechnungen zur Verfügung. Die Ensembles werden hinsichtlich Oxidationsgrad, Siliziumanteil, Massendichte und RDF verglichen.

### 5.2.1. Oxidationsgrad

Um sich einen ersten Eindruck vom Einfluss der Temperatur auf die Oxidation zu bilden, wird zunächst der Oxidationsgrad betrachtet. Die Kurvenverläufe sind in Abb. 5.3 dargestellt. Dort lassen sich unterschiedliche Oxidationsphasen erkennen. In einer initialen Phase, die bis etwa  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 1$  geht, unterscheiden sich die Ensembles verschiedener Temperaturen noch nicht. Ihre Oxidationsraten liegen in dieser Phase nahe 1, weil die hohe Reaktivität der Siliziumoberfläche eine Adsorption nahezu aller ankommenden Sauerstoffatome ermöglicht.

Nach kurzer Zeit fallen die Oxidationsraten aller Ensembles ab, wobei dieser Abfall für Systeme geringerer Temperaturen stärker ausfällt als für Systeme höherer Temperaturen. Da die Anfluge-

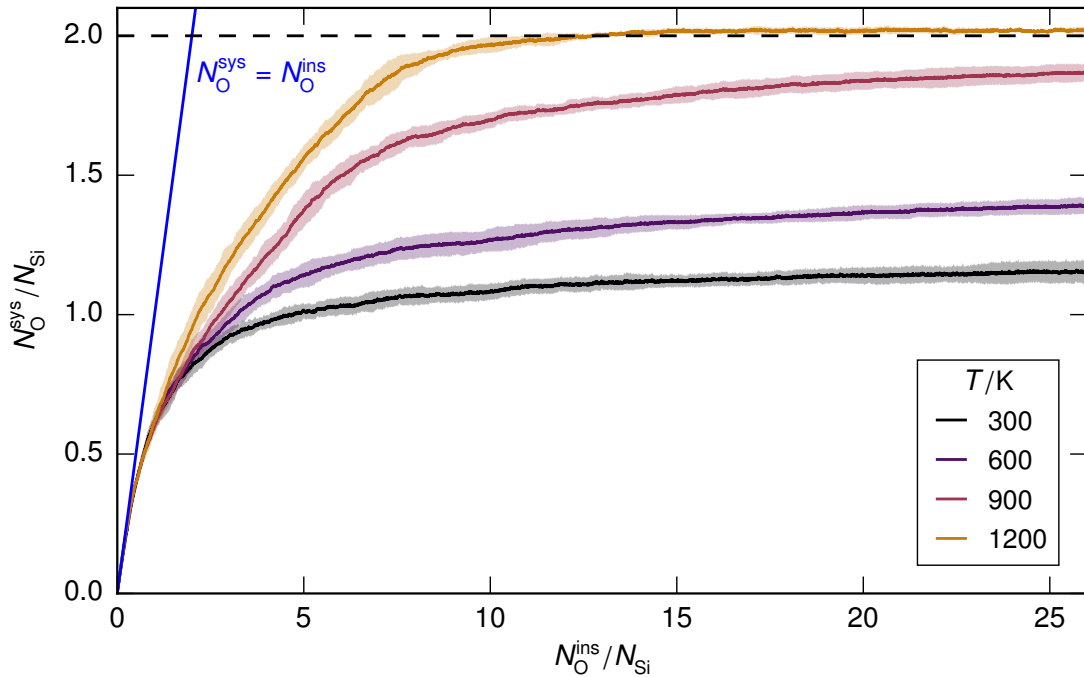


Abbildung 5.3.: Visualisierung des Oxidationsgrads  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}}$  in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  bei  $T/\text{K} \in \{300, 600, 900, 1200\}$ . Darstellung der Mittelwerte und Standardabweichung für die unterschiedlichen Ensembles. Der Wert 2 auf der Ordinate entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis von Siliziumdioxid. Die Gerade  $N_{\text{O}}^{\text{ads}} = N_{\text{O}}^{\text{ins}}$  entspricht einem System, bei dem alle eingesetzten Sauerstoffatome adsorbieren können.

schwindigkeit der Sauerstoffmoleküle in allen Fällen gleich ist, spielt Drift dabei vermutlich eine untergeordnete Rolle. Stattdessen sind vermutlich die größeren Diffusionsgeschwindigkeiten der Sauerstoffatome von der Drahtoberfläche zum Drahtmittelpunkt bei höheren Temperaturen ursächlich für diesen Trend. Diese bewirken, dass Bindungen von Siliziumatomen nahe der Drahtoberfläche schneller wieder frei werden, um neu ankommenden Sauerstoffmolekülen eine Adsorption zu ermöglichen.

Die Systeme mit  $T = 1200$  K erreichen noch eine dritte Phase, während der der Oxidationsgrad knapp über 2 verharrt. Ein Oxidationsgrad von 2 entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis von  $\text{SiO}_2$ . Es lässt sich also vermuten, dass im gesamten System  $\text{SiO}_2$  vorliegt. Das leichte Übersteigen des Wertes 2 lässt sich durch den fortwährenden Beschuss der Struktur mit Sauerstoffmolekülen erklären, der bewirkt, dass einige Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche des Drahts adsorbieren können, obwohl diese bereits vollständig aus Siliziumdioxid besteht. Dieses Thema wird in Abschnitt 5.3 weiter vertieft.

In einer vorangegangenen Arbeit [9] wurde eine große Ähnlichkeit des Oxidationsverhaltens von  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs bei 300 K und 1200 K, mit nahezu identischen Oxidationsgradverläufen für die unterschiedlich orientierten Strukturen, festgestellt. Neu sind insbesondere die Verläufe bei 600 K und 900 K, die  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}} = 2$  beide nicht erreichen, wobei es insbesondere für 900 K wahrscheinlich scheint, dass bei einer längeren Simulation eine vollständige Oxidation stattfinden würde, weil hier auch am Ende der Simulation noch klar eine positive Oxidationsrate erkennbar ist. Die Verläufe bei 600 K ähneln stärker den Verläufen bei 300 K als denen bei 900 K. Sie erreichen am Ende der Simulation einen Oxidationsgrad von 1.4 und besitzen dort auch eine niedrigere Oxidationsrate als die Systeme mit 900 K.

### 5.2.2. Siliziumanteil

Nachdem sich im Oxidationsgrad ein temperaturabhängiger Trend gezeigt hat, soll nun untersucht werden, ob dieser auch bei der Untersuchung der Siliziumanteile und Massendichten zu finden ist. In Abb. 5.4 ist für jede der vier untersuchten Temperaturen der lokale Siliziumanteil (vgl. Abschnitt 4.2) in Abhängigkeit des Radius  $R$  sowie der Sauerstofffluenz  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  dargestellt. Daraus lässt sich erkennen, dass alle Strukturen während der Oxidation im Radius anwachsen. Die Phase des Anwachsens ist jedoch bei geringeren Temperaturen kürzer als bei höheren Temperaturen.

Bei  $T = 300$  K bleibt während der gesamten Oxidation ein Siliziumkern erhalten. Oberhalb dieses Kerns lagert sich bei charakteristischen radialen Positionen Sauerstoff ein. Diese liegen bei etwa  $5.3 \text{ \AA}$  und bei etwa  $8.7 \text{ \AA}$ . Eine weitere Sauerstoffeinlagerung ist bei  $R = 7 \text{ \AA}$  erkennbar. Hier liegt der Siliziumanteil bei etwa  $1/2$ , was dem stöchiometrischen Verhältnis von Siliziummonoxid entspricht. Nahe der Oberfläche, außerhalb von  $10 \text{ \AA}$ , entsteht ein Bereich mit Siliziumdioxid. Bei etwa  $15 \text{ \AA}$  sind Bereiche mit  $\delta_{\text{Si}} > 0$  zu erkennen, obwohl bei einer geringeren radialen Position schon  $\delta_{\text{Si}} = 0$  gilt. Dieses auch bei  $T = 600$  K erkennbare Verhalten kommt zustande, weil das oberflächlich entstandene Siliziumdioxid nicht in allen Fällen die Zylinderstruktur beibehält. Die Analyse von Strukturbildern zeigt, dass in manchen Simulationen zwei oder drei Siliziumatome

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

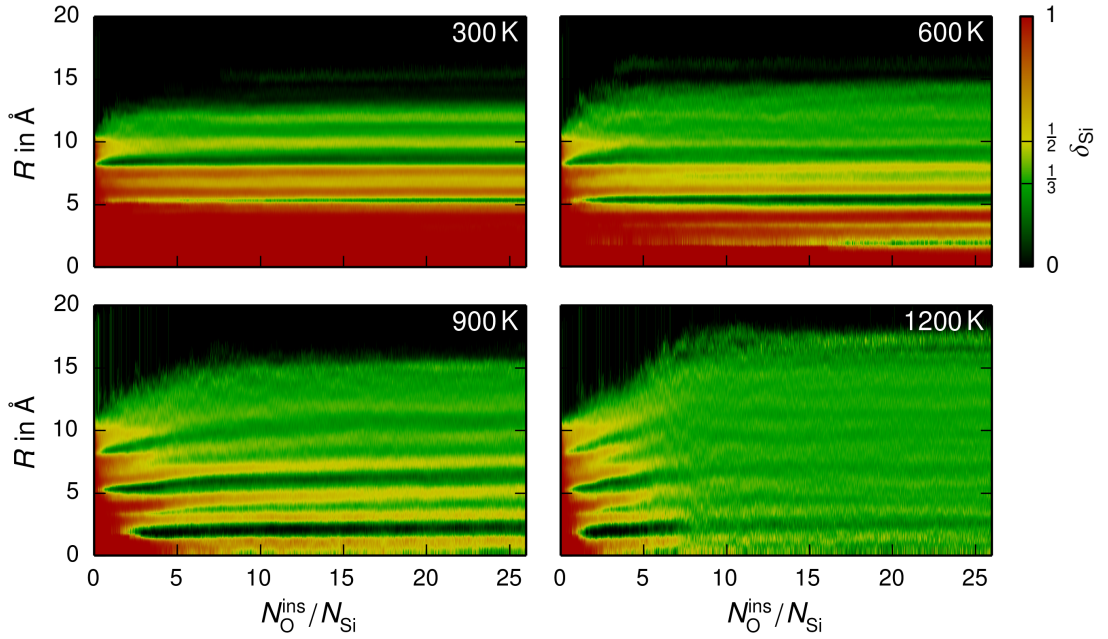


Abbildung 5.4.: Visualisierung des ensemblegemittelten Siliziumanteils  $\delta_{\text{Si}}$  in Abhängigkeit des radialen Abstands  $R$  zur Symmetrieachse des Drahts und der Sauerstoffkonzentration  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  für Strukturen mit Orientierung  $\langle 110 \rangle$  bei  $T/\text{K} \in \{300, 600, 900, 1200\}$ .  $\delta_{\text{Si}} = 1$  kodiert Silizium,  $\delta_{\text{Si}} = \frac{1}{2}$  Siliziummonoxid,  $\delta_{\text{Si}} = \frac{1}{3}$  Siliziumdioxid und  $\delta_{\text{Si}} = 0$  Bereiche ohne Siliziumatome.

mit etwa zehn Sauerstoffatomen eine Ausstülpung formen, die dann über einen längeren Zeitraum stabil bleibt.

Bei 600 K ist der mit Siliziumdioxid gefüllte Bereich sowohl in Richtung des Kerns als auch in die Gegenrichtung weiter ausgedehnt. Außerdem zeigen die schon bei 300 K sichtbaren charakteristischen radialen Positionen nun einen noch größeren Sauerstoffanteil auf, und es lassen sich zwei neue Sauerstoffeinlagerungen bei etwa  $1.8 \text{ \AA}$  und etwa  $3.2 \text{ \AA}$  erkennen, die drei schmale Bereiche mit reinem Silizium trennen. Im mittleren der drei Siliziumbereiche sind zwischenzeitlich auch Sauerstoffatome erkennbar. Im Bereich um  $R = 7 \text{ \AA}$  ist gegen Ende der Simulation ein Übergang von Siliziummonoxid zu Siliziumdioxid erkennbar. Spätestens ab  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 15$  hat der Siliziumkern nur noch einen Radius von etwa  $1.7 \text{ \AA}$ , was etwa der typischen Bindungslänge von Silizium und Sauerstoff entspricht, die  $1.6 \text{ \AA}$  beträgt [17]. Damit ist der Siliziumkern de facto nicht mehr vorhanden.

Bei 900 K setzt sich der zuvor gesehene Trend fort. Die Siliziumdioxidschicht wächst im Vergleich zu 600 K sowohl nach innen als auch nach außen an und reicht am Ende der Simulation fast bis  $R = 7 \text{ \AA}$ . Die weiter innen gelegenen charakteristischen Radien haben alle Siliziumanteile von höchstens  $1/3$  und auch zwischen ihnen übersteigt der Siliziumanteil kaum  $1/2$ . Der Siliziumkern ist nur bis etwa  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 2$  sichtbar. Allerdings bleibt, wie bei 300 K und 600 K,

während des gesamten simulierten Zeitraums das charakteristische Muster erhalten. Dies deutet darauf hin, dass die Kristallstruktur des Siliziums zwar von Sauerstoff durchsetzt, aber noch nicht in Gänze aufgelöst ist. Die Sauerstoffatome scheinen sich an Positionen einzulagern, an denen im Kristallgitter Platz für sie ist. Allerdings bleibt bislang unklar, entlang welcher Pfade sie sich dabei bewegen. Die zu Beginn der Simulation erkennbaren senkrechten Streifen, sind Artefakte, die auftreten, wenn in einem System das von der Drahtmittelachse am weitesten entfernte Atom ein Siliziumatom ist (vgl. Abschnitt. 4.2)

Bei 1200 K sind zu Beginn der Oxidation bis  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 1/3$  der Siliziumkern und bis  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 6$  die charakteristischen Einlagerungsradien für Sauerstoff erkennbar. Anschließend verschwinden diese von außen nach innen, und schon ab  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 8$  liegt im System vorrangig Siliziumdioxid vor. Hier ist der Grund dafür erkennbar, dass nur diese Systeme im simulierten Zeitraum  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 2$  erreichen (vgl. Abb. 5.3). Nur bei  $T = 1200$  K ist die Temperatur hoch genug, um unter dem Einfluss des Sauerstoffs die kristalline Struktur des Siliziums aufzubrechen, sodass eine größere Anzahl Bindungen für Sauerstoffatome zur Verfügung steht und im gesamten System  $\text{SiO}_2$  gebildet werden kann.

Vergleicht man die Verläufe bei unterschiedlichen Temperaturen, so kann man leicht zu dem Trugschluss kommen, dass die Oxidationszustände, die am Ende der simulierten Oxidationsdauer bei einem System niedrigerer Temperatur erreicht werden, auch als Zwischenzustände bei der Oxidation eines Systems höherer Temperatur auftreten. Dem ist allerdings nicht so, wie sich leicht anhand der Oxidationsgradverläufe in Abb. 5.3 erkennen lässt. Dort zeigt sich nämlich, dass der Oxidationsgrad der Systeme bei 300 K am Ende der Oxidation bei etwa 1.2 liegt. Zu den Zeitpunkten zu denen in den Systemen mit 900 K und 1200 K die inneren Sauerstoffeinlagerungen entstehen und der Siliziumkern sich auflöst, ist dieser Wert von 1.2 noch nicht erreicht. Es gibt hier also tatsächlich einen qualitativen Unterschied zwischen den Oxidationsverläufen bei  $T = 300$  K und  $T \geq 900$  K. Dieser Unterschied spricht für eine mögliche Selbstlimitierung des Oxidationsprozesses bei niedrigen Temperaturen, wenngleich er nicht ausreichend ist, um diese annehmen zu können. Dafür wären entweder deutlich längere Simulationen oder experimentelle Untersuchungen notwendig.

### 5.2.3. Massendichte

In Abb. 5.5 ist die lokale Massendichte (vgl. Abschnitt 4.2) in Abhängigkeit des Radius  $R$  sowie der Sauerstofffluenz  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  dargestellt. Beim Vergleich der lokalen Massendichte mit dem lokalen Siliziumanteil (Abb. 5.4) ist ein Zusammenhang zwischen beiden Größen auszumachen. An radialen Positionen, bei denen vermehrt Sauerstoffatome auftreten, liegt eine geringere Massendichte vor, als an radialen Positionen, bei denen vorrangig Siliziumatome zu finden sind. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Voronoivolumina von Silizium- und Sauerstoffatomen deutlich weniger unterscheiden als ihre Atommassen ( $M_{\text{Si}} = 28.0855$  u,  $M_{\text{O}} = 15.9994$  u [17]). Dieses Ergebnis untermauert die in einer vorangegangenen Arbeit [9] getätigten Aussagen bezüglich der dort beobachteten Massendichtemuster. Insbesondere der in der vorangegangenen Arbeit gefundene Unterschied zwischen den Massendichtemustern, die während der Oxidation von  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs auftreten wird durch den gefundenen Zusammenhang zwischen

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

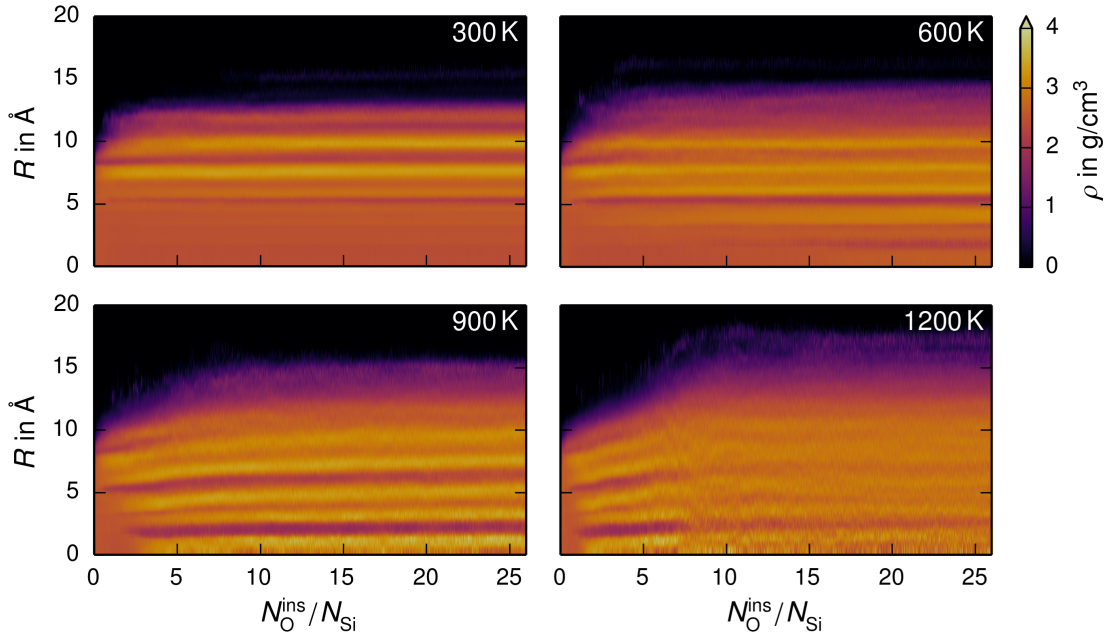


Abbildung 5.5.: Visualisierung der ensemblegemittelten Massendichte  $\rho$  in Abhängigkeit des radialen Abstands  $R$  zur Symmetrieachse des Drahts und der Sauerstoffkonzentration  $N_O^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  für Strukturen mit Orientierung  $\langle 110 \rangle$  bei  $T/\text{K} \in \{300, 600, 900, 1200\}$ .

lokaler Massendichte und lokalem Siliziumanteil besser verstanden. Denn die in Abschnitt 5.2.2 geäußerte Vermutung, dass die Sauerstoffeinklagerungspositionen dadurch zustande kommen, dass Sauerstoffatome sich zwischen den Gitterplätzen im Siliziumgitter einlagern, ohne dessen Struktur vollständig zu zerstören passt sehr gut dazu, dass unterschiedlich orientierte SiNWs unterschiedliche Einklagerungspositionen aufweisen. Diese Vermutung wird in den Abschnitten 5.2.4 und 5.4 erneut aufgegriffen und weiter untermauert. Sie spielt eine wichtige Rolle beim Verständnis der Verzerrungsentwicklung während des Oxidationsprozesses.

Wie aufgrund des Zusammenhangs mit dem lokalen Siliziumanteil erwartet, lässt sich auch bei Betrachtung der lokalen Massendichte der Siliziumkern erkennen. Dieser weist eine Dichte von etwa  $2.5 \text{ g/cm}^3$  auf. Dieser Wert liegt leicht oberhalb des Tabellenwerts von Silizium ( $2.3296 \text{ g/cm}^3$  [17]). Die Ursache hierfür ist eine leichte Unterschätzung der Gitterkonstante von Silizium durch ReaxFF mit Parametern von Buehler et al. (vgl. Abschnitt 3.2 und Abb. 4.1). Die charakteristischen Sauerstoffeinklagerungsradien weisen Dichtewerte von etwa  $2.2 \text{ g/cm}^3$  auf. In den umliegenden siliziumdominierten Bereichen steigt die mittlere Massendichte auf Werte bis  $3.2 \text{ g/cm}^3$ . Die Bildung von Siliziumdioxid bei 1200 K resultiert in einer Reduktion der räumlichen Dichtefluktuationen, weil, wie zuvor diskutiert, die unterschiedlichen charakteristischen Bereiche verschwinden und im gesamten System Siliziumdioxid entsteht. Die Massendichte des Siliziumdioxids unterliegt gegen Ende der Simulation noch immer geringfügigen räumlichen

Tabelle 5.1.: Massendichtewerte [17] und relevante Peakpositionen der Si-Si-, O-O- und Si-O-RDF für einige ausgewählte Formen von Siliziumdioxid [31].

	$\alpha$ -Quarz	$\alpha$ -Cristobalit	$\beta$ -Tridymit	abgeschiedenes SiO <sub>2</sub>
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2.648	2.265	2.334	2.0 - 2.2 [31]
Si-O <sub>I</sub> [Å]	1.61	1.59	1.54	1.62
O-O <sub>I</sub> [Å]	2.61 - 2.65	2.58 - 2.64	2.34 - 2.52	2.6
Si-Si <sub>I</sub> [Å]	3.06 - 3.07	3.07	3.07 - 3.08	3.1
Si-O <sub>II</sub> [Å]	3.53 - 3.61	3.53 - 3.72	3.77 - 3.88	-

Schwankungen und beträgt im Mittel etwa 2.7 g/cm<sup>3</sup>, was leicht oberhalb der Dichte von  $\alpha$ -Quarz (2.648 g/cm<sup>3</sup> [17]) und deutlich oberhalb der Dichten anderer Siliziumdioxide liegt (vgl. Tabelle 5.1). Die daraus resultierende Vermutung, dass es sich beim Oxid um  $\alpha$ -Quarz handeln könnte, wird in Abschnitt 5.2.4 nochmal aufgegriffen. Der breite Bereich abfallender Dichte am Rand des SiNW bei 1200 K ist durch eine Abweichung des Drahts von der zylindrischen Form und der daraus folgenden Mittelung über Rand- und Nichttrandatome erklärbar (vgl. Abschnitt 4.2).

#### 5.2.4. Radiale Verteilungsfunktion

Um das während der Oxidation entstehende Siliziumoxid besser charakterisieren zu können, werden für die verschiedenen Temperaturen zu ausgewählten Zeitpunkten radiale Verteilungsfunktionen zwischen Si und Si, O und O sowie Si und O berechnet. Diese sind in den Abb. 5.6 und 5.7 dargestellt. Zu Beginn der Oxidation ist bei allen Temperaturen ein Si-Si-Peak nahe  $r = 2.3$  Å erkennbar, welcher die Nächstnachbaratome im Dimantgitter enthält. Der Si-Si-Peak bei  $r = 3.8$  Å enthält die übernächsten Nachbarn, der Si-Si-Peak bei  $r = 4.5$  Å die drittnächsten Nachbarn. Der beim unoxidierten Draht noch gut sichtbare vierte Peak bei  $r = 5.311$  Å (vgl. Abb. 4.2) ist nur noch schwer erkennbar. Stattdessen lässt sich nun ein Si-O-Peak erkennen, der knapp unterhalb von 1.6 Å, dem typische Literaturwert für den Bindungsabstand zwischen Silizium und Sauerstoff [17], liegt.

Bei 300 K wächst der Si-O-Peak während der Oxidation an, während die Höhen der Si-Si-Peaks abnehmen, ohne dass diese jedoch verschwinden. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass bei dieser Temperatur ein Siliziumkern erhalten bleibt. Es lässt sich außerdem erkennen, dass die Si-Si-Peaks eine leichte Verschiebung zu höheren Werten erfahren. Dies ist nicht durch thermische Ausdehnung zu erklären, da sich, wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, bei der langen Relaxation eines unoxidierten Systems die Gitterkonstante nicht signifikant ändert. Viel mehr passt diese Beobachtung zu der in Abschnitt 5.2.2 geäußerten Vermutung, dass sich die Gleichgewichtsabstände der Siliziumatome aufgrund der Einlagerung der Sauerstoffatome erhöhen, ohne dass die Siliziumstruktur dabei vollkommen aufgebrochen wird. Sowohl der Erhalt der Siliziumstruktur im Oxid als auch der Einfluss dieses Erhalts auf den Siliziumkern werden in Abschnitt 5.4 aufgegriffen und weiter diskutiert.

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

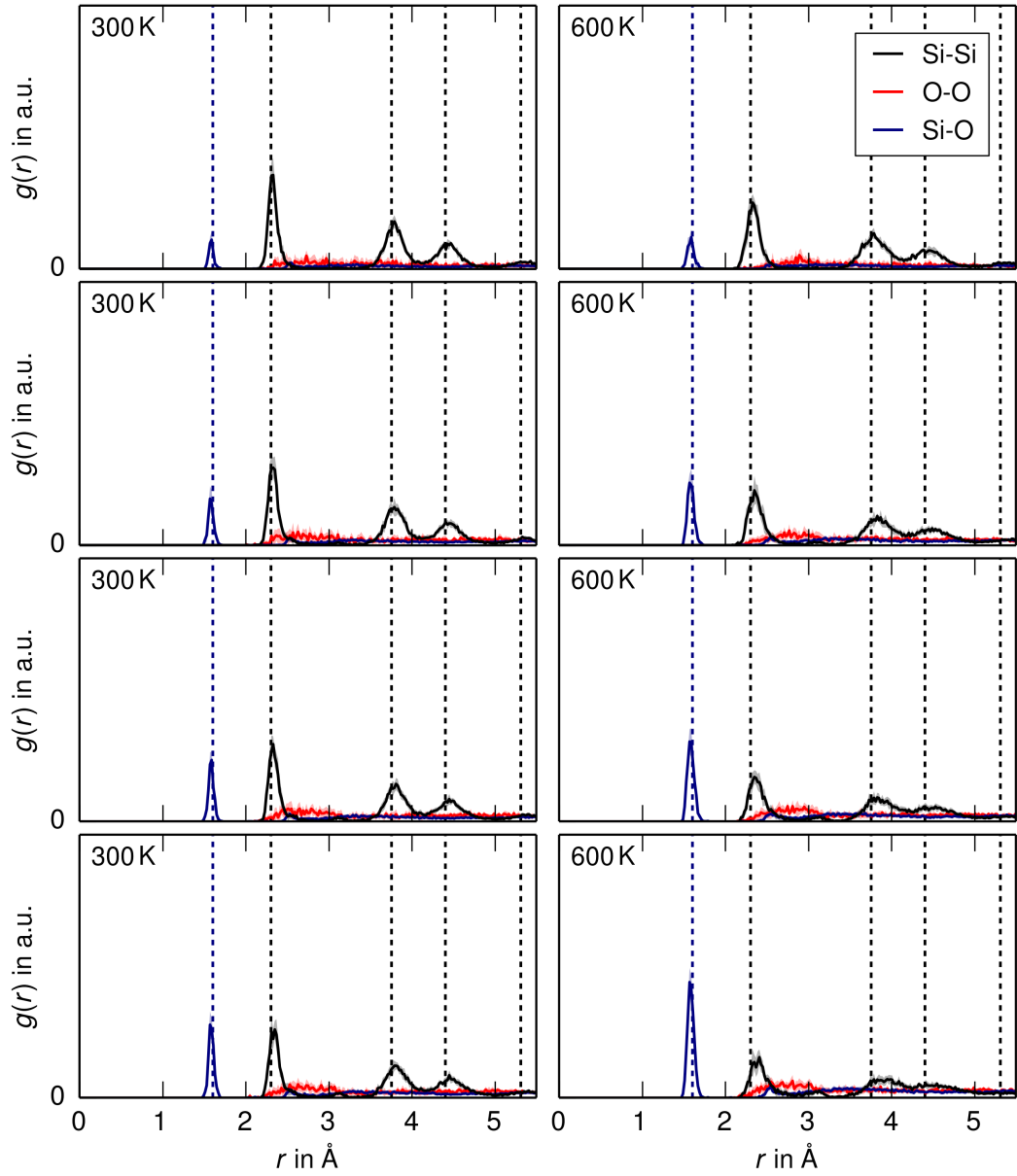


Abbildung 5.6.: Ensemble-gemittelte radiale Verteilungsfunktionen  $g(r)$  von  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$  bei  $T = 300 \text{ K}$  (links) und  $T = 600 \text{ K}$  (rechts) bei  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} \in \{1, 3, 7, 25\}$  (von oben nach unten). Halbtransparente Bereiche: Standardabweichungen, schwarz gestrichelt: Positionen der Maxima der RDF eines Diamantgitters mit  $a = 5.311 \text{ \AA}$  (vgl. Abschnitt 3.2 und Abb. 4.2), blau gestrichelt: typische Bindungslänge der Silizium-Sauerstoff-Bindung [17].



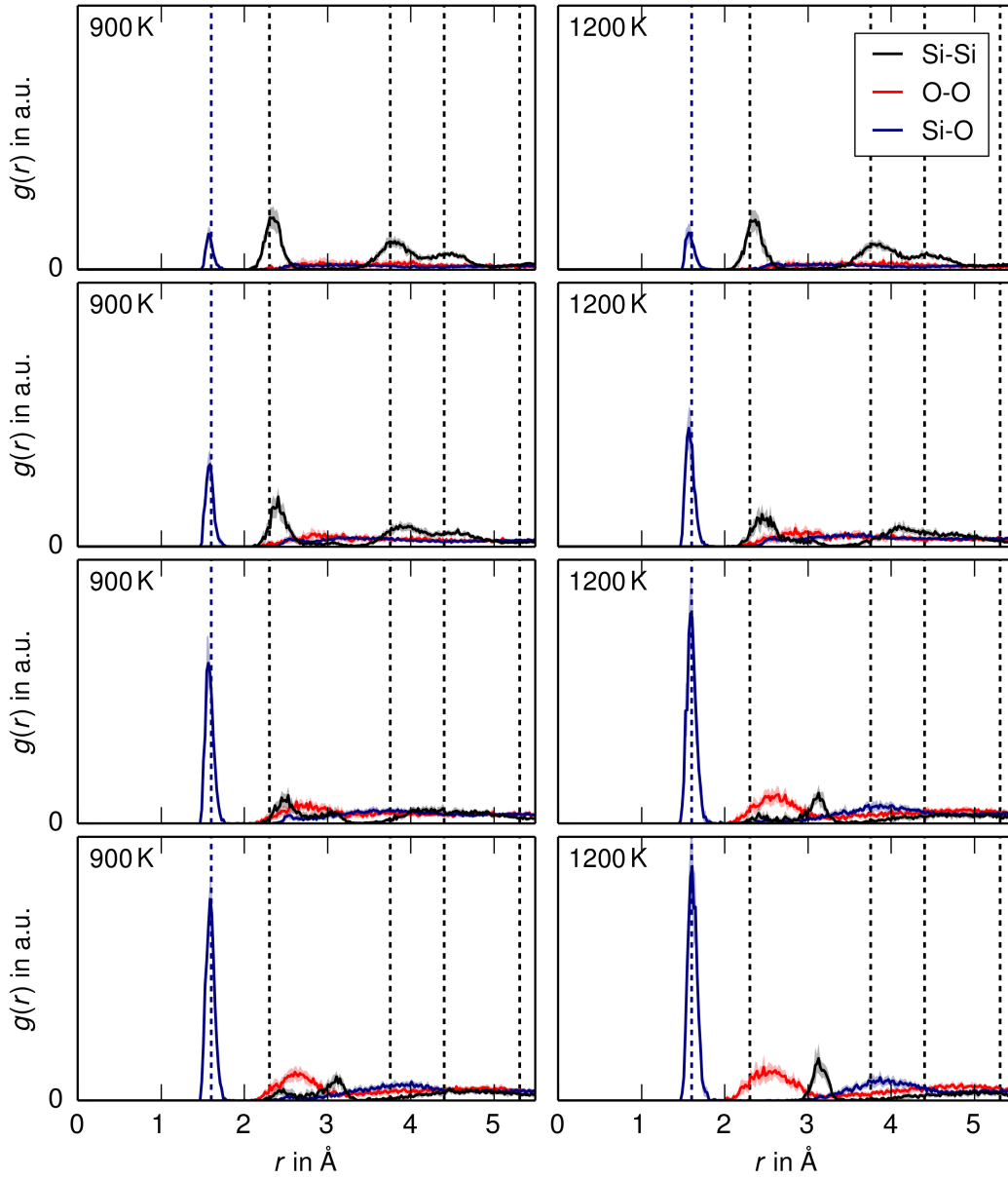


Abbildung 5.7.: Ensemble-gemittelte radiale Verteilungsfunktionen  $g(r)$  von  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$  bei  $T = 900 \text{ K}$  (links) und  $T = 1200 \text{ K}$  (rechts) bei  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} \in \{1, 3, 7, 25\}$  (von oben nach unten). Halbtransparente Bereiche: Standardabweichungen, schwarz gestrichelt: Positionen der Maxima der RDF eines Diamantgitters mit  $a = 5.311 \text{ \AA}$  (vgl. Abschnitt 3.2 und Abb. 4.2), blau gestrichelt: typische Bindungslänge der Silizium-Sauerstoff-Bindung [17].

Bei 600 K ist die Verschiebung beim ersten Si-Si-Peak stärker als bei 300 K. Die beiden anderen Si-Si-Peaks flachen immer stärker ab und sind schließlich bei  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 25$  kaum noch zu erkennen. Außerdem ist der Si-O-Peak hier deutlich stärker ausgeprägt als bei 300 K. Das Abflachen der hinteren Si-Si-Peaks geschieht beim Entstehen der innersten Sauerstoffeinlagerung, die den Siliziumkern in drei schmale Bereiche trennt (vgl. Abschnitt 5.2.2) und dadurch die Ordnung zwischen Siliziumatomen, deren Projektionen in die xy-Ebene zu weit auseinander liegen, stört.

Bei 900 K wächst das Si-O-Maximum bei knapp  $1.6 \text{ \AA}$  noch schneller und weiter an und auch der erste kristalltypische Si-Si-Peak verliert deutlich an Höhe. Am Ende der Simulation ist er flacher als ein neu auftretender Si-Si-Peak bei etwa  $3.1 \text{ \AA}$ , der ähnlich hoch ist wie ein ebenfalls neu auftretender, breiter O-O-Peak mit Maximum zwischen  $2.5 \text{ \AA}$  und  $2.6 \text{ \AA}$ .

Bei 1200 K werden die beiden neuen Peaks deutlicher, während nun auch der innerste kristalltypische Si-Si-Peak vollständig verschwindet. Außerdem lässt sich nun ein breiter und flacher Si-O-Peak mit Maximum zwischen  $3.8 \text{ \AA}$  und  $3.9 \text{ \AA}$  erkennen. Außerdem fällt auf, dass der erste Si-O-Peak sich im Verlauf der Oxidation zum Tabellenwert von  $1.6 \text{ \AA}$  [17] verschiebt. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass zuvor im Oxid eine kompressive Verzerrung vorlag, die sich mit der vollständigen Oxidation der Struktur aufgelöst hat.

Die bei  $T = 1200 \text{ K}$  und  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 25$  entstandene RDF ähnelt stark den von Munetoh et al. [32] bei der MD-Simulation von Siliziumdioxid erhaltenen RDFs. Außerdem liegen die Peaks an ähnlichen Positionen wie Peaks, die sich bei Röntgenbeugung an glasartigem Siliziumdioxid [33] ergaben, und es gibt eine gute Übereinstimmung der Peakpositionen mit mittels Elektronenbeugung an auf Silan abgeschiedenem Siliziumdioxid gewonnenen Daten [31]. Dass in den gezeigten RDFs nur vier Peaks erkennbar sind, ist vermutlich auf die geringe Größe der simulierten Strukturen zurückzuführen. Die vier erkennbaren Peaks zeigen die beste Übereinstimmung mit den Tabellenwerten von  $\beta$ -Tridymit (vgl. Tabelle 5.1). Die Übereinstimmung der Peakpositionen mit den Literaturwerten für  $\alpha$ -Quarz ist beim ersten Si-O-Peak, beim Si-Si-Peak sowie beim O-O-Peak ebenfalls gut, beim zweiten Si-O-Peak zeigt sich jedoch eine Abweichungen. Allerdings ist es insbesondere aufgrund der Breite und geringen Anzahl der bei der Simulation erhaltenen Peaks schwer, aus den RDFs zu schließen, um welche Form von Siliziumdioxid es sich konkret handelt. Daher wird hier auf die in Abschnitt 5.2.3 gefundene gute Übereinstimmung der Dichte des gebildeten Siliziumdioxids mit dem Tabellenwert für  $\alpha$ -Quarz zurückgegriffen. Weil andere Formen von Siliziumdioxid deutlich geringere Dichten aufweisen (vgl. Tabelle 5.1), kann vermutet werden, dass es sich beim entstandenen Siliziumdioxid um  $\alpha$ -Quarz handelt, wobei größere Strukturen länger simuliert werden müssten, um diesen Befund weiter zu überprüfen. Khalilov et al. [8], die bei ihren Simulationen von  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs bei 1200 K vollständig oxidierte Strukturen mit ähnlichen Dichtewerten und RDFs erhielten, vermuteten ebenfalls, dass es sich bei diesen um  $\alpha$ -Quarz handeln könnte.

### 5.3. Radius- und Orientierungsvariation

Ein temperaturabhängiger Vergleich der  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -orientierten Strukturen mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$  wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit [9] durchgeführt und ergab, dass diese

sich sehr ähnlich verhalten. In diesem Abschnitt werden die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 beschriebenen  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs und  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$  und  $r_0 = 5.1 \text{ \AA}$  während der Oxidation bei  $T = 300 \text{ K}$  miteinander verglichen. Die Oxidation findet dabei wie in Abschnitt 3.3 beschrieben statt, mit der Ausnahme, dass die Geschwindigkeitsbeträge eingesetzter Sauerstoffmoleküle nicht rund  $970 \text{ m/s}$  sondern nur etwa  $485 \text{ m/s}$  betragen. Wie in einer vorangegangenen Arbeit dargelegt wurde [9], verringert dies insbesondere zu Beginn der Oxidation die Oxidationsrate. Die untersuchten Ensembles mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$  umfassen 10 Rechnungen, die Ensembles mit  $r_0 = 5.1 \text{ \AA}$  umfassen 5 Rechnungen. Die Einsetzintervalle bei den Simulationen der Systeme mit  $r_0 = 5.1 \text{ \AA}$  betragen  $10 \text{ ps}$ .

In Abb. 5.8 sind die Oxidationsgrade aller Strukturen im Verlauf der Oxidation dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Strukturen mit  $r_0 = 5.1 \text{ \AA}$ , anders als die Strukturen mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$ ,  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}} = 2$  erreichen und sogar überschreiten. Ihre Radien scheinen also klein genug zu sein, dass Sauerstoffatome schon bei  $300 \text{ K}$  binnen weniger Nanosekunden bis in die Kerne der SiNWs vordringen und diese oxidieren können.

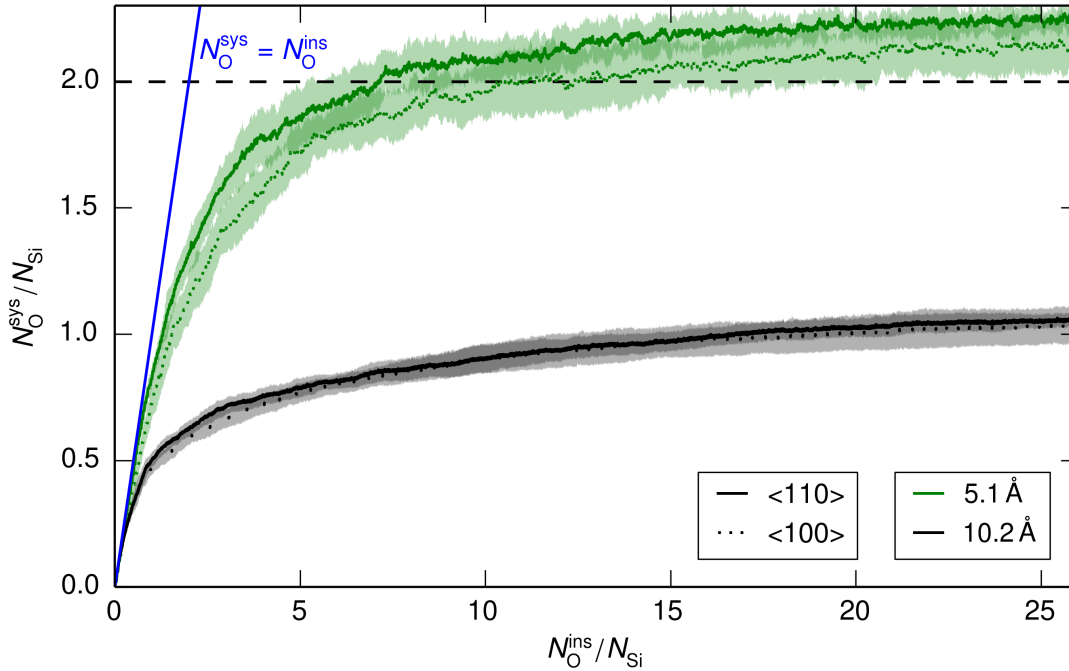


Abbildung 5.8.: Visualisierung des Oxidationsgrads  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}}$  in Abhängigkeit von der Sauerstofffluenz  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  für  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs mit den Radien  $r_0/\text{\AA} \in \{5.1, 10.2\}$ . Darstellung der Mittelwerte und Standardabweichung für die unterschiedlichen Ensembles bei  $300 \text{ K}$ . Der Wert 2 auf der Ordinate entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis von Siliziumdioxid. Die Gerade  $N_{\text{O}}^{\text{ads}} = N_{\text{O}}^{\text{ins}}$  entspricht einem System, bei dem alle eingesetzten Sauerstoffatome adsorbieren können.

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

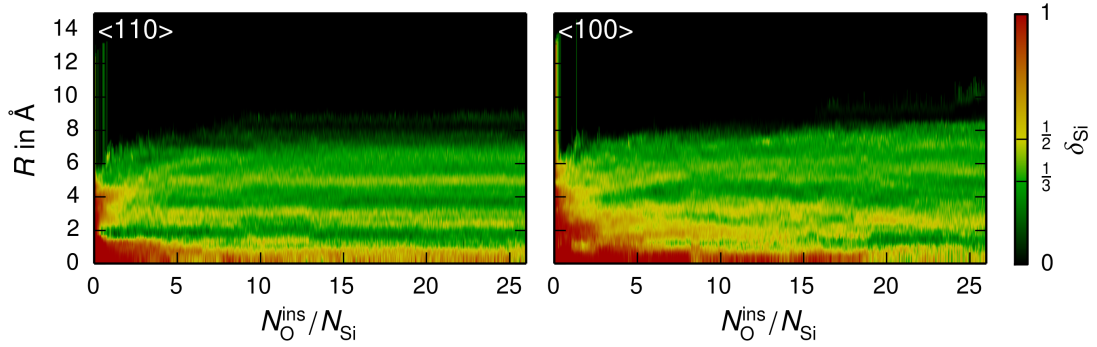


Abbildung 5.9.: Visualisierung des ensemblegemittelten Siliziumanteils  $\delta_{\text{Si}}$  in Abhängigkeit des radialen Abstands  $R$  zur Symmetrieachse des Drahts und der Sauerstoffkonzentration  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}}$  für <110>- und <110>-orientierte Strukturen mit  $r_0 = 5.1 \text{ \AA}$ , bei  $T = 300 \text{ K}$ .  $\delta_{\text{Si}} = 1$  kodiert Silizium,  $\delta_{\text{Si}} = \frac{1}{2}$  Siliziummonoxid,  $\delta_{\text{Si}} = \frac{1}{3}$  Siliziumdioxid und  $\delta_{\text{Si}} = 0$  Bereiche ohne Siliziumatome.

Um die Diskrepanz zwischen den unterschiedlich orientierten Strukturen mit  $r_0 = 5.1 \text{ \AA}$  zu verstehen, werden diese Strukturen hinsichtlich des lokalen Siliziumanteils analysiert (siehe Abb.5.9). Dabei zeigt sich, dass sich für diese Strukturen nicht, wie man es bei Betrachtung des Oxidationsgrads vermuten könnte im gesamten System Siliziumdioxid bildet, sondern insbesondere in Kernnähe auch am Ende der Simulationsdauer noch Bereiche mit Siliziummonoxid vorzufinden sind. Die geringe Temperatur verlangsamt also auch bei diesen dünnen Strukturen Diffusionsprozesse so stark, dass in der simulierten Zeit keine vollständige Oxidation stattfindet, wobei es sehr wahrscheinlich ist, dass bei einer längeren Simulationsdauer Siliziumdioxid im gesamten System entstehen würde. Darüber hinaus wird auch hier die in Abschnitt 5.2.2 diskutierte Abweichung des Siliziumdioxids von der ursprünglichen zylindrischen Form sichtbar. Als Ursache für die Diskrepanz zwischen den Oxidationsgraden lässt sich ein unterschiedlich schnelles Voranschreiten des Oxidationsprozesses in den unterschiedlich orientierten SiNWs ausmachen. So zeigt sich, dass die Sauerstoffatome bei der Oxidation der <100>-SiNWs langsamer zum Drahtmittelpunkt vordringen als bei der Oxidation der <110>-SiNWs. Warum dieses Verhalten bei SiNWs mit  $r_0 = 10.2 \text{ \AA}$  nicht auftritt, kann hier nicht abschließend geklärt werden.

Aufschluss über die Ursache dafür, dass für die SiNWs mit  $r_0 = 5.1 \text{ \AA}$  der Wert  $N_{\text{O}}^{\text{ads}}/N_{\text{Si}} = 2$  überschritten wird, obwohl diese nicht vollständig oxidieren, liefert die genaue Betrachtung von Strukturbildern während des Oxidationsprozesses. Dabei zeigt sich, dass Sauerstoffmoleküle an der Drahtoberfläche adsorbieren und dort verharren, obwohl diese bereits vollständig oxidiert ist. Dieser vom Einsetzintervall unabhängige Effekt fällt bei SiNWs kleinerer Radien stärker ins Gewicht als für SiNWs größerer Radien, weil das Verhältnis von Oberflächeninhalt zu Volumen für SiNWs mit kleinen Radien größer ist als für SiNWs großer Radien und folglich auch anteilig mehr Sauerstoffatome an der Oberfläche adsorbieren. Darüber hinaus scheint dieser Effekt bei kälteren Systemen stärker aufzutreten als bei wärmeren Systemen. Eine Ursache hierfür könnte sein, dass sich die Atome bei den kälteren Systemen weniger stark bewegen und sich deshalb die metastabilen Sauerstoffmolekülanlagerungen schwerer ablösen.

## 5.4. Verzerrung

Wie in den Kapiteln 1 und 2 diskutiert, gibt es einen Einfluss des Oxidationsprozesses auf die Verzerrung von SiNWs, welche wiederum direkten Einfluss auf die Leitungseigenschaften SiNW-basierter FETs hat. Deshalb ist die Entwicklung der Verzerrung während der initialen Oxidationsphase dünner SiNWs Gegenstand des vorliegenden Kapitels. Da die SiNWs bei  $T \geq 600$  K oder mit  $r_0 \leq 5.1$  Å schon nach kurzer Zeit keinen Siliziumkern mehr besitzen (vgl. Abschnitt 5.2.2 und Abschnitt 5.3), werden nur die SiNWs mit  $r_0 = 10.2$  Å bei  $T = 300$  K hinsichtlich der Diagonalelemente des Verzerrungstensors im Kern untersucht.

In Abb. 5.10 ist ein klarer Unterschied zwischen den Komponenten  $\epsilon_{xx}$  und  $\epsilon_{yy}$  der  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs erkennbar. Es zeigt sich, dass in x-Richtung während der Oxidation eine Stauchung der Struktur auftritt und die Struktur bei der Oxidation in y-Richtung gedehnt wird. Der vorher näherungsweise runde Querschnitt des Siliziumkerns wird also elliptisch. Am Ende der Simulation liegen die Dehnungskomponenten bei  $\epsilon_{xx} = 2.5$  % und  $\epsilon_{yy} = -0.5$  %, insgesamt ist die Verzerrung der Struktur in der xy-Ebene also tensil.

Beim  $\langle 100 \rangle$ -SiNW sind sowohl die x- als auch die y-Richtung entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert und tragen deshalb in der projizierten RDF gleichermaßen zu allen Peaks bei (vgl. Abschnitt 4.4). Daher ist ein direkter Vergleich dieser mit der verwendeten Methode ununterscheidbaren Komponenten mit den Komponenten beim  $\langle 110 \rangle$ -SiNW nicht aussagekräftig. Stattdessen sind in Abb. 5.11 für beide Orientierungen die Mittelwerte von  $\epsilon_{xx}$  und  $\epsilon_{yy}$  dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Verzerrung in der xy-Ebene beim  $\langle 100 \rangle$ -SiNW zunächst rasch auf etwa 1.5 % ansteigt und dann ab etwa  $N_O^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 2$  um diesen Wert fluktuiert. Beim  $\langle 110 \rangle$ -SiNW findet ein langsamerer Anstieg der Verzerrung statt, die schließlich jedoch einen ähnlichen Wert erreicht. Die durchschnittliche Verzerrung der beiden Strukturen in der xy-Ebene stimmt am Ende der Simulation also nahezu überein. Zu Beginn der Oxidation ist eine Abweichung der  $\langle 100 \rangle$ -Strukturen von 0 erkennbar. Diese wird durch Fluktuationen hervorgerufen, die während der Vorrelaxation auftreten.

Die in Abb. 5.12 für die unterschiedlich orientierten Drähte dargestellten z-Komponenten des Verzerrungstensors unterscheiden sich zu Beginn der Oxidation deutlich voneinander. Während beim  $\langle 110 \rangle$ -SiNW zu Beginn ein rascher Anstieg auf etwa  $\epsilon_{zz} = 2$  % zu verzeichnen ist, tritt beim  $\langle 100 \rangle$ -SiNW zunächst eine kompressive axiale Verzerrung auf, die dann allerdings bald

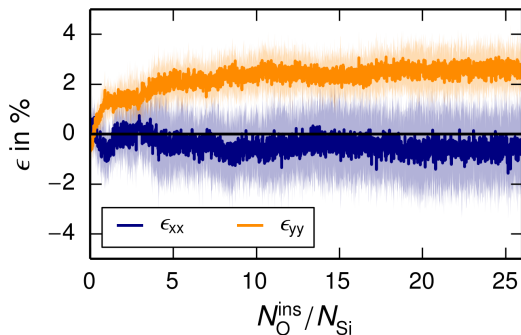


Abbildung 5.10.:

Über den Siliziumkern gemittelte  $\epsilon_{xx}$  und  $\epsilon_{yy}$  des  $\langle 110 \rangle$ -Ensembles bei 300 K im Verlauf der Oxidation. Halbtransparent dargestellt sind die jeweils zugehörigen Standardabweichungen.

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

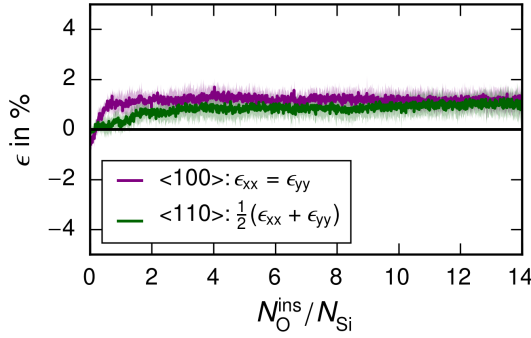


Abbildung 5.11.:

Vergleich der Mittelwerte aus  $\epsilon_{xx}$  und  $\epsilon_{yy}$  für  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs bei 300 K und  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs bei 300 K im Verlauf der Oxidation. Halbtransparent dargestellt sind die jeweils zugehörigen Standardabweichungen.

ebenfalls in einen raschen Anstieg übergeht, sodass sich ab etwa  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 3$  die beiden Orientierungen kaum noch unterscheiden. Woher dieser initiale Unterschied stammt, ist bislang unklar. Ab  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 3$  verlaufen die axialen Verzerrungen für beide Strukturen annähernd gleich und zeigen einen leichten Anstieg von etwa  $\epsilon_{zz} = 2\%$  auf etwa  $\epsilon_{zz} = 2,3\%$ .

Am Ende der Simulation sind die unterschiedlich orientierten Strukturen also in einem vergleichbaren Verzerrungszustand, auch wenn sich bei der  $\langle 110 \rangle$ -Struktur, anders als bei der  $\langle 100 \rangle$ -Struktur, ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Richtungen x und y zeigt. Beide Strukturen sind um rund 2% tensil verzerrt. Bislang unveröffentlichte Quantentransportsimulationen dreidimensionaler  $\text{NiSi}_2$ -Si-Grenzflächen von Florian Fuchs (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf) ergaben, dass Verzerrungen dieser Größe die Stromstärke um bis zu zwei Größenordnungen ändern können. Die Erweiterung dieser Studien auf quasi-eindimensionale Systeme steht noch aus.

Die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse stimmen gut mit den durch Khalilov et al. [8] berichteten tensilen Verspannungen überein. Außerdem zeigt sich ein Unterschied zu den FEM-Simulationen größerer Strukturen von Baldauf et al. [7, 34], die eine kompressive Verspannung im Kern des SiNW ergaben und diese mit einer kompressiven Verzerrung identifizierten. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu ermöglichen, führte Dr.-Ing Tim Baldauf (Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden) FEM-Simulationen der Oxidation von SiNWs mit Anfangsradien von  $10\text{ \AA}$  durch und fand auch dabei kompressive Verspannung im Kern des Drahts. Allerdings deuten mehrere Indizien darauf hin, dass bei diesen geringen Radien die FEM-Modelle ungül-

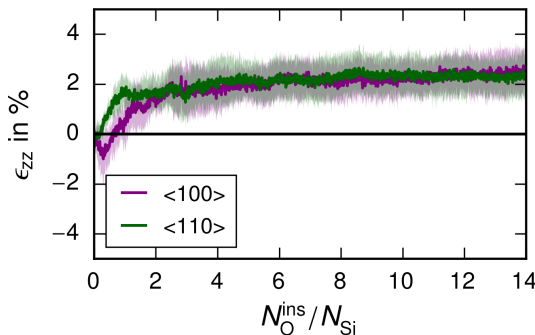


Abbildung 5.12.:

Visualisierung der axialen Verzerrung  $\epsilon_{zz}$  für  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs und  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs bei 300 K im Verlauf der Oxidation. Halbtransparent dargestellt sind die jeweils zugehörigen Standardabweichungen.

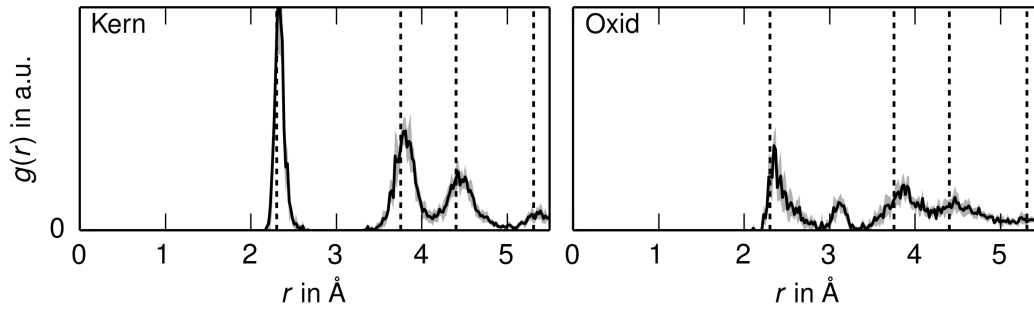


Abbildung 5.13.: Ensemble-gemittelte Si-Si-RDF um Siliziumatome im Kern (links) und Siliziumatome im Oxid (rechts), für das Ensemble der  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs mit  $r_0 = 10.2$  Å bei  $T = 300$  K und  $N_{\text{O}}^{\text{ins}}/N_{\text{Si}} = 26$ . Halbtransparente Bereiche: Standardabweichungen, gestrichelt: Positionen der Maxima der RDF eines Diamantgitters mit  $a = 5.311$  Å (vgl. Abschnitt 3.2 und Abb. 4.2).

tig werden. So musste schon zu Simulationsbeginn eine sehr dünne Oxidschicht angenommen werden und die simulierte Temperatur musste mindestens 1125 K betragen, weil im verwendeten Modell sonst keine Oxidation stattfand. Da für diese hohe Temperatur auch die FEM-Simulation keine Selbstlimitierung ergab, wurde ein Abbruchzeitpunkt für die Simulation gewählt, zu dem eine ähnliche Oxiddicke vorlag, wie in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten MD-Simulationen.

Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Vorzeichen der berechneten Verzerrungen ist die bei den FEM-Simulationen gemachte Annahme, dass der Siliziumkern und das Oxid zwei unterschiedliche Materialien sind. Bei der Simulationen mittels reaktiver MD existieren dagegen auch zwischen Siliziumatomen im Kern und im Oxid Bindungen. Und diese bei der FEM vernachlässigten Bindungen scheinen ursächlich für die Verzerrung des Kerns zu sein, denn durch das Einlagern des Sauerstoffs wird, wie bereits in Abschnitt 5.2.2 vermutet, die Ordnung der Siliziumatome im Oxid nicht zerstört, sondern lediglich die Bindungsabstände zwischen ihnen erhöht. Dies führt aufgrund der Bindungen zu Siliziumatomen im Kern dazu, dass sich auch die Bindungsabstände im Kern erhöhen und dieser tensil verzerrt wird.

Auch auf das Oxid scheinen die bestehen bleibenden Bindungen einen Einfluss zu haben, indem sie verhindern, dass sich das Oxid frei ausdehnen kann, weshalb es kompressiv verzerrt wird. Dies lässt sich mit der verwendeten Methode zwar nicht direkt messen, allerdings gibt es mehrere Anhaltspunkte für diese Verzerrung. So wird in Abschnitt 5.2.3 eine vergleichsweise hohe Masendichte im Oxid konstatiert, was ein Hinweis auf kompressive Verzerrung ist. Hinzu kommt die Beobachtung aus Abschnitt 5.2.4, dass für die Struktur bei 1200 K der vordere Si-O-Peak von einem Wert knapp unter dem Literaturwert für die Bindungslänge von Silizium und Sauerstoff fast exakt zum Literaturwert verschoben wird, sobald sich die Siliziumstruktur auflöst und im gesamten System Siliziumdioxid entsteht. Dieser Befund kann so interpretiert werden, dass zuvor durch die Siliziumstruktur eine kompressive Verzerrung auf das Oxid ausgeübt wurde, die verschwindet, sobald die Siliziumstruktur durch den Oxidationsprozess zerstört wird. Außerdem

## 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

wird diese These von Ergebnissen von Khalilov et al. [8] gestützt, die bei ihren Simulationen dünner  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs bei 300 K in der Oxidschicht eine kompressive Verspannung feststellten.

Um die Erklärung für die festgestellte tensile Verzerrung im Kern und die vermutete kompressive Verzerrung im Oxid auf eine festere Grundlage zu stellen, wird die Vermutung, dass die Grundstruktur des Siliziums bei 300 K auch im Oxid noch vorhanden ist, weiter getestet. Dazu werden die Si-Si-RDFs für Kern- und Oxidatome getrennt analysiert. Die entsprechenden RDFs sind in Abb. 5.13 gezeigt. Hier sind neben dem Oxidtypischen Peak bei  $3.1 \text{ \AA}$  auch in der Oxid-RDF die für kristallines Silizium typischen Peaks noch klar erkennbar. Außerdem lässt sich gut erkennen, dass auch die Peaks der Kern-RDF, wie aufgrund der tensilen Verzerrung erwartet, zu höheren Werten verschoben sind. Damit ist das Bild von den bestehenbleibenden Bindungen zwischen Siliziumatomen in Kern und Oxid weiter untermauert und die vereinfachte Beschreibung des Oxids im FEM-Modell als für die Simulation der Oxidation dünner SiNWs problematisch identifiziert.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

### 6.1. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Verständnis der Strukturveränderungen während der Oxidation dünner SiNWs zu verbessern und insbesondere Daten zur Verzerrungsentwicklung während des Oxidationsprozesses zu gewinnen. Dazu wurden MD-Simulationen mit ReaxFF [12] durchgeführt, wobei das konkrete Simulationsmodell aus einer vorangegangenen Arbeit [9] stammt. Um die Strukturen zu charakterisieren, wurden der Oxidationsgrad, der lokale Siliziumanteil, die lokale Massendichte, die radiale Verteilungsfunktion und die Diagonalelemente des kartesischen Verzerrungstensors untersucht.

Dabei konnte das Simulationsmodell bei niedrigen Temperaturen weiter optimiert werden, woraufhin mit dem optimierten Modell für  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs, mit Anfangsradien von  $10.2 \text{ \AA}$ , eine Variation der Temperatur durchgeführt wurde. Dabei zeigte sich nicht nur ein positiver Zusammenhang zwischen Oxidationsgrad und Temperatur, sondern es wurde auch festgestellt, dass für  $T \leq 900 \text{ K}$  der Oxidationsgrad von 2 während der Simulation nicht erreicht wird, was einem Entstehen von Siliziumdioxid im gesamten System entspräche. Außerdem wurden unterschiedliche Oxidationsregimes identifiziert, die in einer vorangegangenen Arbeit [9] bei der Oxidation von  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs ebenfalls aufgetreten waren. Darüber hinaus wurde ein Zusammenhang zwischen lokalem Siliziumanteil und lokaler Dichte der Struktur festgestellt. Außerdem zeigte sich, dass die  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs bereits bei  $600 \text{ K}$  und  $900 \text{ K}$  so weit oxidieren, dass bereits nach wenigen Nanosekunden kein Siliziumkern mehr zurückbleibt, sich dabei allerdings im simulierten Zeitraum nur an der Drahtoberfläche Siliziumdioxid bildet. Im Inneren des Drahts werden Sauerstoffatome bei charakteristischen radialen Positionen eingelagert, ohne dass die Siliziumstruktur zerstört wird. Dieses Erhaltenbleiben der Siliziumstruktur wurde als Ursache für das Nichterreichen des Oxidationsgrads von 2 identifiziert. Die Analyse partieller RDFs sowie der lokalen Massendichte legt nahe, dass es sich beim bei  $T = 1200 \text{ K}$  entstandenen Siliziumdioxid um  $\alpha$ -Quarz handelt. Zu ähnlichen Schlüssen kamen zuvor auch Khalilov et al. [8] bei vergleichbaren Simulationen der Oxidation dünner  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs.

Eine bei  $T = 300 \text{ K}$  durchgeführte Radiusvariation ergab, dass, im Gegensatz zu Strukturen mit Radien von  $10.2 \text{ \AA}$ , Strukturen mit Radien von  $5.1 \text{ \AA}$  den Oxidationsgrad von 2 erreichen und sogar überschreiten, weil an den oxidierten Oberflächen der SiNWs Sauerstoffmoleküle adsorbieren. Außerdem zeigte sich, dass  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs mit Radien von  $5.1 \text{ \AA}$  schneller oxidieren als  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs vergleichbarer Radien, wobei nicht abschließend geklärt werden konnte, wo die Ursachen hierfür liegen.

Zuletzt wurde der Einfluss der Oxidation auf die Verzerrung für  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs und  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs mit Radien von  $10.2 \text{ \AA}$ , bei  $T = 300 \text{ K}$  untersucht. Dabei zeigte sich am Ende der Simu-

lation für die  $\langle 110 \rangle$ -SiNWs eine kompressive Verzerrung von  $-0.5\%$  entlang der zur Symmetrieachse orthogonalen  $\langle 100 \rangle$ -Richtung und zugleich eine tensile Verzerrungen von etwa  $2.5\%$  entlang der zur Symmetrieachse und der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung orthogonalen  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Entlang der Symmetrieachse stellte sich am Ende der Simulationen eine tensile Verzerrung von etwa  $2.3\%$  ein. Für die  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs wurde in drei zueinander orthogonalen  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, von denen eine entlang der Symmetrieachse zeigte, eine tensile Verzerrung festgestellt. Diese betrug am Ende der Simulation entlang der Symmetrieachse etwa  $2.3\%$ , entlang der beiden anderen  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen etwa  $1.5\%$ . Erklärt werden konnte das festgestellte Verzerrungsverhalten durch das Erhaltenbleiben der Grundstruktur des Siliziums im Oxid und das damit einhergehende Bestehenbleiben der Bindungen zwischen Siliziumatomen im Siliziumkern und im Oxid. Die berechneten Verzerrungen passen gut zu Ergebnissen von Khalilov et al. [8], die eine tensile Verspannung während der Oxidation dünner  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs feststellten. Ein Vorteil der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse gegenüber den Ergebnissen von Khalilov et al. liegt darin, dass direkt Verzerrungsdaten berechnet wurden, was den Schritt zur Berechnung von Leitfähigkeiten verkleinert. Bislang unveröffentlichte Quantentransportsimulationen dreidimensionaler  $\text{NiSi}_2$ -Si-Grenzflächen von Florian Fuchs (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf) ergaben, dass Verzerrungen von etwa  $2\%$  die Stromstärke um bis zu zwei Größenordnungen ändern können. Die Erweiterung dieser Studien auf quasi-eindimensionale Systeme steht noch aus.

Im Vergleich zu FEM-Simulationen von Baldauf et al. [7, 34] zeigen die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Verzerrungen ein gegensätzliches Vorzeichen. Daraus wurde geschlossen, dass die bei den FEM-Simulationen getroffenen Annahmen für dünne SiNWs nicht mehr gültig sind und deshalb in diesem Bereich die Verwendung von Methoden wie reaktiver MD oder eine Anpassung der Modelle nötig wird. Insbesondere die in den FEM-Modellen gemachte Annahme, dass Siliziumkern und umgebendes Oxid zwei unterschiedliche Strukturen sind, wurde als problematisch identifiziert.

### 6.2. Ausblick

Auch nach der vorliegenden Arbeit bleiben interessante Fragen offen, die künftig mit MD-Simulationen an SiNWs untersucht werden könnten. Eine solche Frage ist, wie die Form der Querschnittsfläche eines dünnen SiNW Einfluss auf die Oxidation des Drahts hat. Da insbesondere mittels Bottom-Up-Verfahren hergestellte SiNWs häufig nicht rund sind, hat die Beantwortung dieser Frage einen direkten praktischen Nutzen. Darüber hinaus könnte das etablierte Simulationsmodell auf  $\langle 111 \rangle$ - oder  $\langle 112 \rangle$ -orientierte Drähte angewendet und so ein vollständigeres Bild der Orientierungsabhängigkeit der Oxidation erhalten werden. Ein zusätzlicher Fokuspunkt könnte dabei auf die Beantwortung der Frage gelegt werden, ob es, wie bei Bulk-Silizium [29, 35], auch bei dünnen SiNWs Vorzugsrichtungen gibt, entlang derer die Oxidation schneller stattfindet, und falls dem so sein sollte, was die Ursachen dafür sind. Mit einem gewissen Speicheraufwand könnten hierzu zeitlich hochaufgelöste Daten erhoben werden, anhand derer die Verfolgung konkreter Diffusionspfade einzelner Sauerstoffatome möglich sein sollte. Sehr interessant ist darüber hinaus, wie sich SiNWs größerer Anfangsradien bei der Simulation verhalten. Die Beantwor-

tung dieser Frage ist allerdings aufgrund der Komplexität von ReaxFF mit einem erheblichen Rechenaufwand verbunden. Ein weiteres interessantes Thema ist die Untersuchung des Einflusses der verwendeten Geschwindigkeitsverteilung auf die Oxidation, wobei dafür zunächst eine komplexere Ladungstransfermethode als QEq [26] zur Verfügung stehen muss. Auch die Silizidierung oxidierteter Strukturen könnte Ziel einer Untersuchung mit reaktiver MD sein, wobei dafür passende Parametersätze zu generieren sind.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Verzerrungsdaten könnten als Grundlage für Elektronentransportrechnungen dienen, um den Effekt der Oxidation dünner SiNWs auf die Transfercharakteristiken aus ihnen gefertigter FETs abzuschätzen. Außerdem könnten die gesammelten Erkenntnisse bei der Kalibrierung bestehender FEM-Modelle für die Simulation dünner SiNWs zum Einsatz kommen.



## Anhang A.

### Festlegung des Einsetzintervalls

Da die Diskussion des Einsetzintervalls in Abschnitt 5.1 vorrangig auf Betrachtungen des Oxidationsgrads beruht und lokale Massendichte und lokaler Siliziumanteil nur kurz Erwähnung finden, sind diese im vorliegenden Kapitel ergänzend gezeigt.

Bei 300 K zeigt sich, ähnlich wie bei der Untersuchung des Oxidationsgrads, sowohl in der lokalen Dichte als auch im lokalen Siliziumanteil eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen den Verläufen mit  $\Delta t_{\text{ins}} \geq 2.5$  ps. Auch mit den geringeren Einsetzintervallen ist die Übereinstimmung gut, wobei sich insbesondere in Kernnähe und am Rand des Drahts Trends zeigen. Die Abweichung vom Referenzeinsetzintervall  $\Delta t_{\text{ins}} = 10$  ps übersteigt jedoch nur bei den kleinsten Einsetzintervallen eine Standardabweichung. Die größten Unterschiede im Siliziumanteil sind dabei nahe des Drahtmittelpunkts zu verzeichnen, während die lokale Massendichte vor allem Unterschiede am Rand des Drahts sichtbar macht. Hier sind für niedrige Einsetzintervalle bei etwa  $R = 17$  Å Peaks zu erkennen, die durch die in Abschnitt 5.1 beschriebene Sauerstoffschicht hervorgerufen werden. Aufgrund der großen Voronoivolumina vieler Atome in diesem Bereich sind diese Peaks für  $\Delta t_{\text{ins}} > 0.1$  ps nur schwach ausgeprägt.

Auch die bei 1200 K am Ende der Simulation erhaltenen lokalen Siliziumanteile und Massendichten passen gut in das Bild, das sich bei Betrachtung des Oxidationsgrads in Abschnitt 5.1 ergibt. Hier sind sowohl die Abweichungen der Kurven der Systeme geringerer Einsetzintervalle von den Kurven mit  $\Delta t_{\text{ins}} = 10.1$  ps als auch die Standardabweichungen dieser Referenzkurven größer. Außerdem sind bei dieser Temperatur einsetzintervallabhängige Trends erkennbar. So sind sowohl die Dichtefluktuationen als auch die Siliziumanteilfluktuationen bei niedrigen Einsetzintervallen nahe des Drahtmittelpunkts deutlich stärker ausgeprägt als bei hohen Einsetzintervallen. Zudem sinkt der Siliziumanteil für höhere Einsetzintervalle mit steigender radialer Position langsamer auf Null als für niedrigere Einsetzintervalle. Diese beiden Beobachtungen deuten auf eine weniger starke Oxidation der SiNWs mit geringeren Einsetzintervallen hin und passen daher sehr gut zu den Oxidationsgradverläufen aus Abbildung 5.2. Da die Abweichungen von der Referenzkurve, gleichwohl sie deutlich unterhalb einer Standardabweichung liegen, auch bei  $\Delta t_{\text{ins}} \leq 5$  ps noch den erkennbaren Trends folgen, liegt hier ein weiteres Argument für die Beibehaltung des bereits zuvor genutzten Einsetzintervalls. Allerdings sind die Abweichungen auch gering genug, dass von einer weiteren Erhöhung abgesehen werden kann.

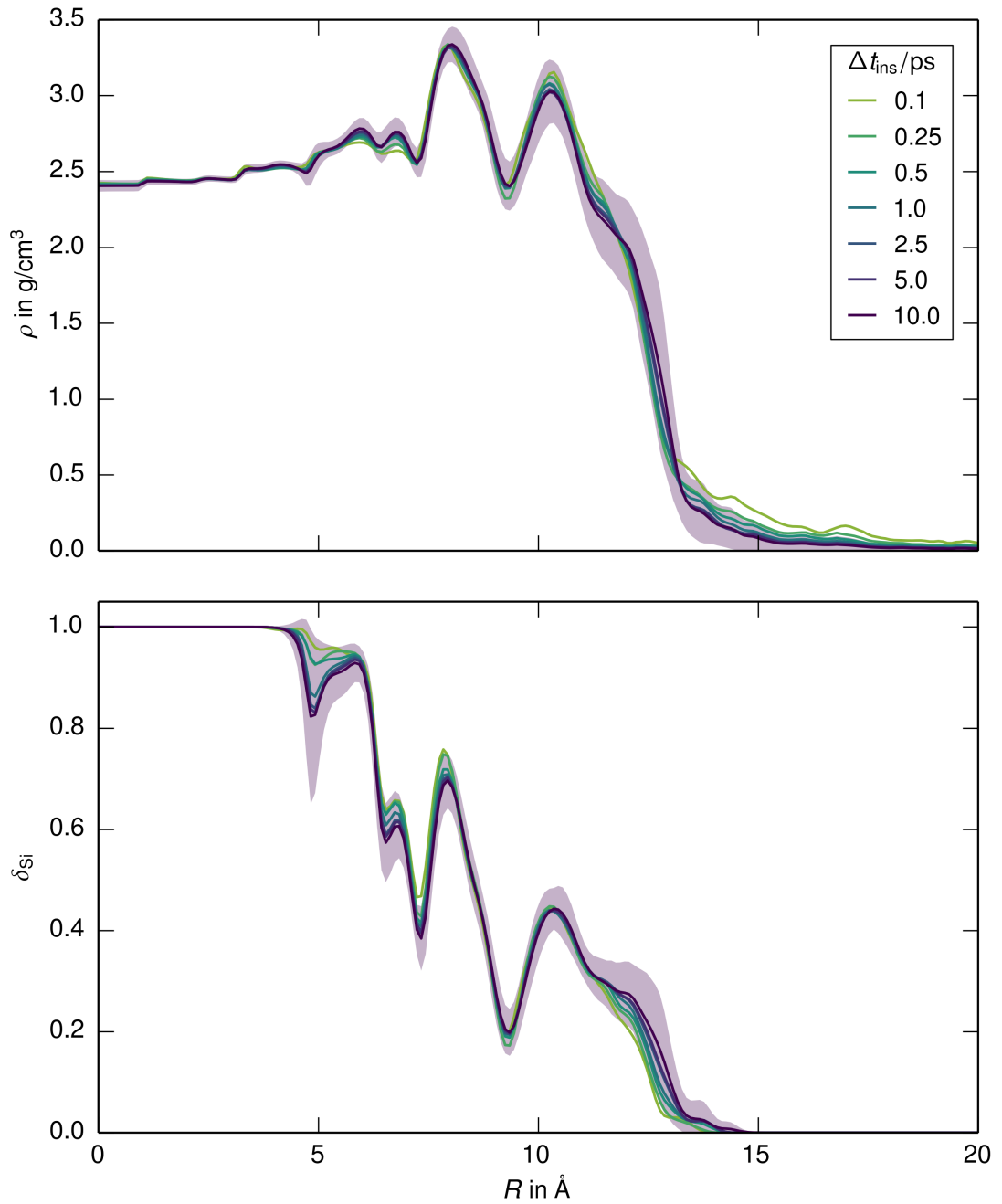


Abbildung A.1.: Visualisierung der Dichte  $\rho$  (oben) und des Siliziumanteils  $\delta_{\text{Si}}$  (unten) in Abhängigkeit der Radialen Position am Ende der Oxidation von  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs bei 300 K bei unterschiedlichen Einsetzintervallen  $\Delta t_{\text{ins}}$ . Halbtransparent ist die Standardabweichung für  $\Delta t_{\text{ins}} = 10.1$  ps dargestellt.

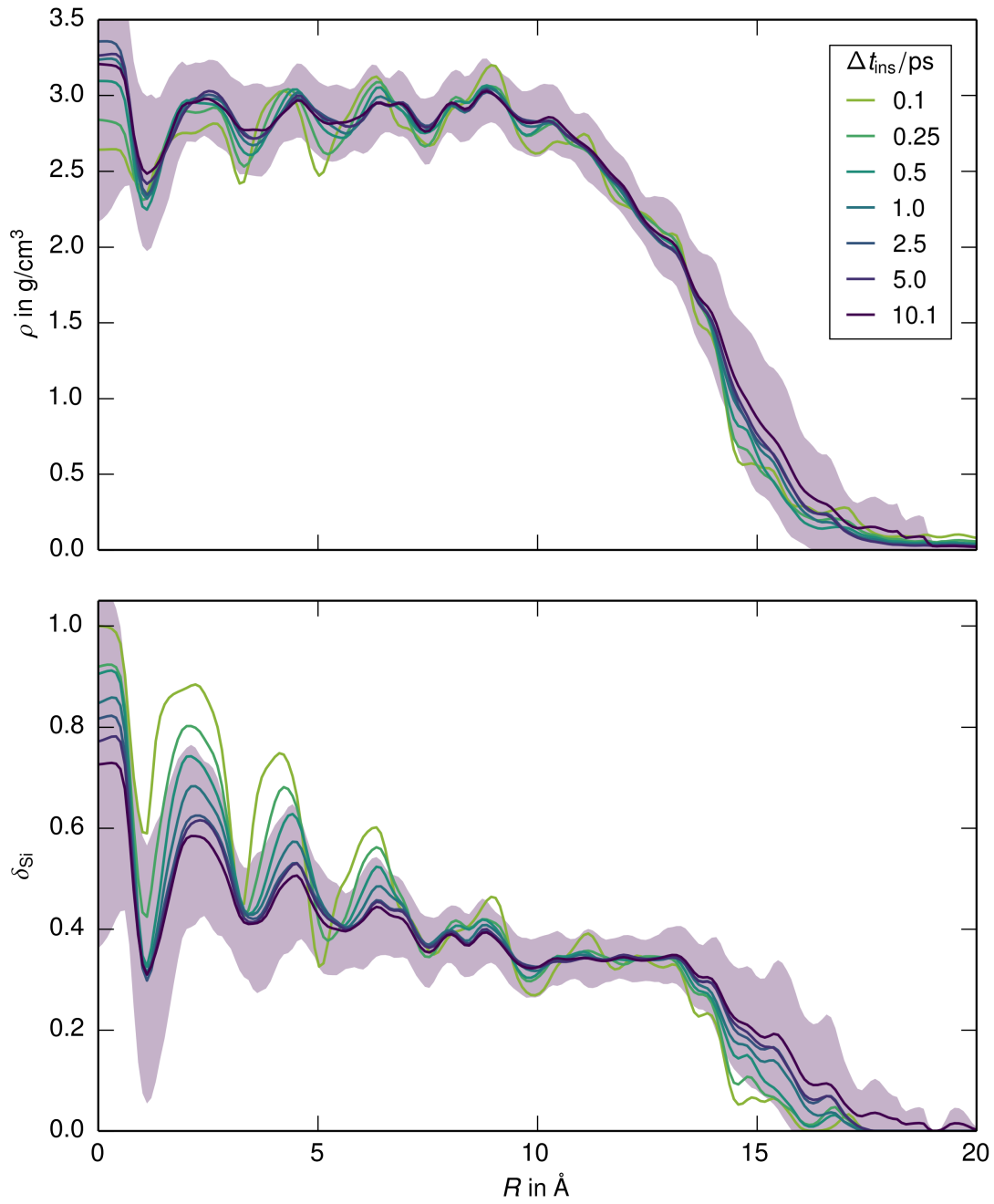


Abbildung A.2.: Visualisierung der Dichte  $\rho$  (oben) und des Siliziumanteils  $\delta_{\text{Si}}$  (unten) in Abhängigkeit der Radialen Position am Ende der Oxidation von  $\langle 100 \rangle$ -SiNWs bei 1200 K bei unterschiedlichen Einsetzintervallen  $\Delta t_{\text{ins}}$ . Halbtransparent ist die Standardabweichung für  $\Delta t_{\text{ins}} = 10$  ps dargestellt.





## Literaturverzeichnis

- [1] S. HAMILTON: *Taking Moore's law into the next century*, Computer 32 (1999), S. 43–48, doi: 10.1109/2.738303.
- [2] R. R. TROUTMAN: *VLSI limitations from drain-induced barrier lowering*, IEEE Journal of Solid-State Circuits 14 (1979), S. 383–391, doi: 10.1109/JSSC.1979.1051189.
- [3] N. S. KIM ET AL.: *Leakage current: Moore's law meets static power*, Computer 36 (2003), S. 68–75, doi: 10.1109/MC.2003.1250885.
- [4] T. MIKOLAJICK, A. HEINZIG, J. TROMMER, S. PREGL, M. GRUBE, G. CUNIBERTI und W. M. WEBER: *Silicon nanowires – a versatile technology platform*, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters 7 (2013), S. 793–799, doi: 10.1002/pssr.201307247.
- [5] A. HEINZIG, S. SLESAZECK, F. KREUPL, T. MIKOLAJICK und W. M. WEBER: *Reconfigurable Silicon Nanowire Transistors*, Nano Letters 12 (2012), S. 119–124, doi: 10.1021/nl203094h.
- [6] A. HEINZIG, T. MIKOLAJICK, J. TROMMER, D. GRIMM und W. M. WEBER: *Dually Active Silicon Nanowire Transistors and Circuits with Equal Electron and Hole Transport*, Nano Letters 13 (2013), S. 4176–4181, doi: 10.1021/nl401826u.
- [7] T. BALDAUF, A. HEINZIG, J. TROMMER, T. MIKOLAJICK und W. M. WEBER: *Stress-Dependent Performance Optimization of Reconfigurable Silicon Nanowire Transistors*, IEEE Electron Device Letters 36 (2015), S. 991–993, doi: 10.1109/LED.2015.2471103.
- [8] U. KHALILOV, A. BOGAERTS und E. C. NEYTS: *Toward the Understanding of Selective Si Nano-Oxidation by Atomic Scale Simulations*, Accounts of Chemical Research 50 (2017), S. 796–804, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00564.
- [9] G. HEINZE: *Untersuchung von Oxidationsprozessen an Siliziumnanodrähten mittels Molekulardynamik*, Bachelorarbeit, Technische Universität Chemnitz (2017), [http://monarch.qucosa.de/recherche/landing-page/?tx\\_dlf%5Bid%5D=http%3A%2F%2Fmonarch.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A20849%2Fmets%2F&cHash=f05aabc35341ab56e208a4949308444a](http://monarch.qucosa.de/recherche/landing-page/?tx_dlf%5Bid%5D=http%3A%2F%2Fmonarch.qucosa.de%2Fapi%2Fqucosa%253A20849%2Fmets%2F&cHash=f05aabc35341ab56e208a4949308444a).
- [10] B. J. ALDER und T. E. WAINWRIGHT: *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*, The Journal of Chemical Physics 31 (1959), S. 459–466, doi: 10.1063/1.1730376.
- [11] A. C. T. VAN DUIN, S. DASGUPTA, F. LORANT und W. A. GODDARD: *ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons*, The Journal of Physical Chemistry A 105 (2001), S. 9396–9409, doi: 10.1021/jp004368u.

- [12] A. C. T. VAN DUIN, A. STRACHAN, S. STEWMAN, Q. ZHANG, X. XU und W. A. GODDARD: *ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems*, The Journal of Physical Chemistry A 107 (2003), S. 3803–3811, doi: 10.1021/jp0276303.
- [13] S. NOSÉ: *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*, The Journal of Chemical Physics 81 (1984), S. 511–519, doi: 10.1063/1.447334.
- [14] W. G. HOOVER: *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, Physical Review A 31 (1985), S. 1695–1697, doi: 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [15] G. J. MARTYNA, D. J. TOBIAS und M. L. KLEIN: *Constant pressure molecular dynamics algorithms*, The Journal of Chemical Physics 101 (1994), S. 4177–4189, doi: 10.1063/1.467468.
- [16] G. J. MARTYNA, M. E. TUCKERMAN, D. J. TOBIAS und M. L. KLEIN: *Explicit reversible integrators for extended systems dynamics*, Molecular Physics 87 (1996), S. 1117–1157, doi: 10.1080/00268979600100761.
- [17] W. M. HAYNES: *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition* (2014), CRC Press, Boca Raton, ISBN: 978-1-4822-0868-9.
- [18] R. GROSS und A. MARX: *Festkörperphysik* (2014), 2. Ausg., De Gruyter, Berlin, Boston, ISBN: 978-3-11-035869-8.
- [19] T. BALDAUF: *Integration von Multi-Gate-Transistoren auf Basis einer 22 nm-Technologie*, Dissertation, (2013), [http://www.qucosa.de/recherche/frontdoor/cache.off?tx\\_slubopus4frontend\[id\]=13204](http://www.qucosa.de/recherche/frontdoor/cache.off?tx_slubopus4frontend[id]=13204).
- [20] P. R. CHIDAMBARAM, C. BOWEN, S. CHAKRAVARTHI, C. MACHALA und R. WISE: *Fundamentals of silicon material properties for successful exploitation of strain engineering in modern CMOS manufacturing*, IEEE Transactions on Electron Devices 53 (2006), S. 944–964, doi: 10.1109/TED.2006.872912.
- [21] Y. KANDA: *A graphical representation of the piezoresistance coefficients in silicon*, IEEE Transactions on Electron Devices 29 (1982), S. 64–70, doi: 10.1109/T-ED.1982.20659.
- [22] J. SCHUSTER, S. E. SCHULZ, T. HERRMANN und R. RICHTER: *Modeling and simulation of the interplay between contact metallization and stress liner technologies for strained silicon*, Microelectronic Engineering 107 (2013), S. 161–166, doi: 10.1016/j.mee.2012.10.022.
- [23] S. E. THOMPSON, S. SUTHRAM, Y. SUN, G. SUN, S. PARTHASARATHY, M. CHU und T. NISHIDA: *Future of Strained Si/Semiconductors in Nanoscale MOSFETs*, 2006 International Electron Devices Meeting (2006), S. 1–4, doi: 10.1109/IEDM.2006.346877.
- [24] S. PLIMPTON: *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics*, Journal of Computational Physics 117 (1995), S. 1–19, doi: 10.1006/jcph.1995.1039.
- [25] M. J. BUEHLER, A. C. T. VAN DUIN und W. A. GODDARD: *Multiparadigm Modeling of Dynamical Crack Propagation in Silicon Using a Reactive Force Field*, Physical Review Letters 96 (2006), Artikel 095505, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.095505.

- [26] A. K. RAPPE und W. A. GODDARD: *Charge equilibration for molecular dynamics simulations*, The Journal of Physical Chemistry 95 (1991), S. 3358–3363, doi: 10.1021/j100161a070.
- [27] U. KHALILOV, G. POURTOIS, A. C. T. v. DUIN und E. C. NEYTS: *Self-Limiting Oxidation in Small-Diameter Si Nanowires*, Chemistry of Materials 24 (2012), S. 2141–2147, doi: 10.1021/cm300707x.
- [28] U. KHALILOV, G. POURTOIS, A. BOGAERTS, A. C. T. v. DUIN und E. C. NEYTS: *Reactive molecular dynamics simulations on SiO<sub>2</sub>-coated ultra-small Si-nanowires*, Nanoscale 5 (2012), S. 719–725, doi: 10.1039/C2NR32387G.
- [29] H. Z. MASSOUD, J. D. PLUMMER und E. A. IRENE: *Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen Accurate Determination of the Kinetic Rate Constants*, Journal of The Electrochemical Society 132 (1985), S. 1745–1753, doi: 10.1149/1.2114204.
- [30] W. M. YIM und R. J. PAFF: *Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon*, Journal of Applied Physics 45 (1974), S. 1456–1457, doi: 10.1063/1.1663432.
- [31] N. NAGASIMA: *Structure analysis of silicon dioxide films formed by oxidation of silane*, Journal of Applied Physics 43 (1972), S. 3378–3386, doi: 10.1063/1.1661723.
- [32] S. MUNETOH, T. MOTOOKA, K. MORIGUCHI und A. SHINTANI: *Interatomic potential for Si–O systems using Tersoff parameterization*, Computational Materials Science 39 (2007), S. 334–339, doi: 10.1016/j.commatsci.2006.06.010.
- [33] B. E. WARREN: *X-ray determination of the structure of liquids and glass*, Journal of Applied Physics 8 (1937), S. 645–654, doi: 10.1063/1.1710241.
- [34] T. BALDAUF, A. HEINZIG, J. TROMMER, T. MIKOLAJICK und W. M. WEBER: *Tuning the tunneling probability by mechanical stress in Schottky barrier based reconfigurable nanowire transistors*, Solid-State Electronics 128 (2017), S. 148–154, doi: 10.1016/j.sse.2016.10.009.
- [35] H. Z. MASSOUD und J. D. PLUMMER: *Analytical relationship for the oxidation of silicon in dry oxygen in the thin-film regime*, Journal of Applied Physics 62 (1987), S. 3416–3423, doi: 10.1063/1.339305.



## Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei einer Vielzahl von Personen bedanken, die das Gelingen dieser Arbeit ermöglicht haben. Mein Dank gilt:

Prof. Dr. Sibylle Gemming und Dr. Jörg Schuster für das Übernehmen der Gutachten sowie viel hilfreiche Rückkopplung, die ich in den vergangenen Jahren erhalten habe;

Florian Fuchs für seine umfassende und aufopferungsvolle Betreuung mit zahlreichen Anregungen, Anmerkungen, Ratschlägen und Diskussionen, aber auch viel Gelächter und guter Laune;

Erik E. Lorenz für die hingebungsvolle Betreuung des Clusters sowie viele hilfreiche und interessante Gespräche zu unterschiedlichsten Themen;

der gesamten Simulationsgruppe, insbesondere den Kollegen mit denen ich das Büro geteilt habe, für eine tolle Arbeitsatmosphäre mit Ratschlägen und Diskussionen, aber auch viel Humor und Lockerheit;

Dr. Tim Baldauf, für das Zuarbeiten von FEM-Daten der Oxidation dünner Siliziumnanodrähte; und den zahlreichen ehrenamtlichen Entwicklern und Unterstützern einer Vielzahl freier Projekte, mit deren Hilfe diese Arbeit entstanden ist.

Der größte Dank gilt jedoch meiner Familie, allen voran meinen Eltern, für den Rückhalt und die Liebe, die ich hier erfahren habe und jeden Tag erfahre.

Name: <b>Heinze</b>	<b>Bitte beachten:</b>  1. Bitte binden Sie dieses Blatt am Ende Ihrer Arbeit ein.
Vorname: <b>Georg</b>	
geb. am: <b>11.07.1992</b>	
Matr.-Nr.: <b>352390</b>	

Selbstständigkeitserklärung\*

Ich erkläre gegenüber der Technischen Universität Chemnitz, dass ich die vorliegende **Bachelorarbeit** selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Die vorliegende Arbeit ist frei von Plagiaten. Alle Ausführungen, die wörtlich oder inhaltlich aus anderen Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Prüfungsleistung eingereicht und ist auch noch nicht veröffentlicht.

Datum: **27.03.2018**

Unterschrift: .....

---

\* Statement of Authorship

I hereby certify to the Technische Universität Chemnitz that this thesis is all my own work and uses no external material other than that acknowledged in the text.

This work contains no plagiarism and all sentences or passages directly quoted from other people's work or including content derived from such work have been specifically credited to the authors and sources.

This paper has neither been submitted in the same or a similar form to any other examiner nor for the award of any other degree, nor has it previously been published.